

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET**

LAHORKA MALNAR

**UTJECAJ UBRZANOG STARENJA NA
OPTIČKE, MEHANIČKE I POVRŠINSKE
KARAKTERISTIKE PAPIRA S
VLAKANCIMA KONOPLJE**

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2019.



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

LAHORKA MALNAR

**UTJECAJ UBRZANOG STARENJA NA
OPTIČKE, MEHANIČKE I POVRŠINSKE
KARAKTERISTIKE PAPIRA S
VLAKANCIMA KONOPLJE**

DIPLOMSKI RAD

Mentor:
prof. dr. sc. Vesna Džimbeg-Malčić

Student:
Lahorka Malnar

Zagreb, 2019.



Rješenje o odobrenju diplomskog rada



ZAHVALE

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Džimbeg-Malčić i neposrednoj voditeljici doc. dr. sc. Ivani Plazonić na stručnoj i drugoj pomoći prilikom izrade i pisanja ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se i prof. dr. sc. Željki Barbarić-Mikočević koja je svojim znanstvenim i stručnim savjetima pomogla u oblikovanju ideje ovog rada.

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Ireni Bates, dr. sc. Maji Stržić Jakovljević, izv. prof. dr. sc. Ivani Bolanči Mirković i dr. sc. Marini Vukoje koje su mi otvorile vrata laboratorija svojih Katedri i time omogućile korištenje sve potrebne opreme za izvedbu ovog diplomskog rada.

Također se želim zahvaliti roditeljima, sestrama, nećakinji i prijateljima na strpljenju i potpori tijekom studiranja.



SAŽETAK

Industrijski uzgojena konoplja (*Cannabis sativa L.*) je biljka od koje se dobiva veliki broj korisnih proizvoda, kako u tekstilnoj i prehrambenoj industriji tako i u papirnoj industriji. Kao sirovina za proizvodnju papira konoplja je za eksploataciju spremna u vrlo kratkom vremenskom intervalu uzgoja (nakon 120 dana), za razliku od drveta čiji se period uzgoja do eksploatacije broji u godinama. Papirne tiskovne podloge mijenjaju svoja optička, mehanička i površinska svojstva tijekom starenja. Kako starenje utječe na karakteristike papira ovisi o njegovom sastavu i to prvenstveno o vrsti celuloznih vlaknaca koja su osnovica svakog papira kao tiskovne podloge.

Cilj ovog istraživanja je utvrditi optičke, mehaničke i površinske promjene nakon procesa ubranog starenja za tri vrste papira koja sadrže vlaknaca konoplje. U tu svrhu, analize su načinjene na dva ručno rađena papira sa 100%-tnim udjelom vlaknaca konoplje od kojih je jedan bijeljeni, drugi bijeljeni te na jednom industrijski načinjenom papiru s 25%-tnim udjelom vlaknaca konoplje. Sva tri uzorka papira ubrzano su starena standardnim metodama: pod povišenom temperaturom i ksenon lampom. Promjene u optičkoj stabilnosti svih tiskovnih podloga promatrana su prije i nakon tretmana ubrzanih starenja u obliku razlika refleksijskih vrijednosti, Lab vrijednosti i Euklidove razlike boje. Također je utvrđeno kako tretmani ubranog starenja djeluju na mehanička i površinska svojstva papira.

KLJUČNE RIJEČI: vlakna konoplje, papir, ubrzano starenje



ABSTRACT

Industrial cultivated hemp (*Cannabis sativa L.*) is a plant that can be used to produce large amount of products, both in the textile and food industry as well as in the paper industry. As a raw material for the paper production, hemp have relatively short growing season (120 days), unlike wood whose period of growing up exploitation has in years. Paper printing substrates change their optical, mechanical and surface properties during aging. The effect of aging on the paper characteristics depends on its composition, primarily on the type of cellulose fibers that are the basis of each paper as a printing substrate.

The aim of this study is to determine optical, mechanical and surface changes in three types of paper containing hemp fibers after accelerated aging. For this purpose, the analyzes were made on two hand-made paper with a 100% of hemp fibers, (one unbleached and the other bleached) and one industrial paper with a 25% of hemp fibers. All three paper samples were accelerated by standard methods: increased temperature and xenon lamp. Changes in the optical stability of all paper substrates were observed before and after the treatment of accelerated aging in the form of differences in relative reflection values, Lab values and Euclidean color differences. It has also been found that accelerated aging treatments influence on the mechanical and surface properties of paper.

KEY WORDS: fibers hemp, paper, accelerated aging



SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
1.1. Izbor teme diplomskog rada.....	1
1.2. Cilj i zadaci rada.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Konoplja.....	3
2.1.1. Vlakna konoplje.....	4
2.2. Papir.....	7
2.2.1. Starenje papira.....	9
2.2.2. Utjecaj topline.....	10
2.2.3. Utjecaj vlage.....	10
2.2.4. Utjecaj svjetla.....	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	12
3.1. Plan i metodologija ispitivanja.....	12
3.2. Materijali.....	13
3.2.1. Uzorak A.....	13
3.2.2. Uzorak B.....	14
3.2.3. Uzorak C.....	15
3.3. Metode ispitivanja.....	15
3.3.1. Metode ubrzanog starenja.....	15
3.3.1.1. Ubrzano starenje pod povišenom temperaturom.....	16
3.3.1.2. Ubrzano starenje pod ksenon lampom.....	17
3.3.2. Mjerenja optičkih karakteristika papira.....	18
3.3.2.1. Mjerenje refleksije, Lab i Lch vrijednosti.....	18
3.3.3. Mjerenja mehaničkih karakteristika papira.....	20
3.3.3.1. Mjerenje debljine.....	20
3.3.3.2. Mjerenje otpornosti prema kidanju i prekidno istezanje.....	21
3.3.3.3. Mjerenje otpornosti prema cijepanju.....	23
3.3.4. Mjerenje površinskih karakteristika.....	25
3.3.4.1. Mjerenje hrapavosti prema Bendstenu.....	25



3.3.4.2. Mjerenje glatkosti prema Bekku.....	27
3.3.4.3. pH vrijednost vodenog ekstrakta papira (pH _e).....	28
4. REZULTATI.....	30
4.1. Optička mjerenja.....	30
4.1.1. Refleksijski spektri uzoraka.....	33
4.1.2. Lab vrijednosti.....	34
4.1.3. Euklidova razlika u obojenju ΔE	35
4.2. Mehanička mjerenja.....	36
4.2.1. Debljina uzoraka.....	36
4.2.2. Otpornost prema kidanju i prekidno istezanje.....	38
4.2.3. Otpornost prema cijepanju.....	39
4.3. Površinska mjerenja.....	40
4.3.1. Hrapavost.....	40
4.3.2. Glatkost.....	42
4.3.3. pH.....	44
5. RASPRAVA.....	45
6. ZAKLJUČAK.....	49
7. LITERATURA.....	50



1. UVOD

1.1. Izbor teme diplomskog rada

Dobro je poznato da se vlakna konoplje koriste za izradu papira još od njegovog nastanka u drevnoj Kini. Težnja kvaliteti i ekonomičnosti papira, kao i mogućnosti iskorištavanja konoplje u širokom spektru industrija, uzrokovano njenim dobrim svojstvima, bogata povijest korištenja, te sve veća upotreba danas, navelo me na razmišljanje o upotrebi konoplje u papirnoj industriji, mogućnostima i karakteristikama papira načinjenog od konoplje, te utjecaju starenja na stabilnost optičkih, mehaničkih i površinskih karakteristika takvih tiskovnih podloga.

1.2. Cilj i zadaci rada

Cilj ovog rada je ispitati utjecaj ubrzanog starenja na optičke (svjetlina, Lab, Lch, spektar refleksija), mehaničke (indeks cijepanja, prekidno istezanje, indeks kidanja) i površinske (glatkost po Bekku, hrapavost po Bendstenu, pH vrijednost) karakteristike tri vrste papira s različitim udjelom vlakanca konoplje (nebijeljeni i bijeljeni ručno rađeni papiri sa 100%-tnim udjelom te jedan industrijsko rađeni papir s 25%-tnim udjelom). S obzirom kako je konoplja industrijska biljka i njezina vlakanca su jedna od najdužih i najčvršćih te su vrlo postojana kroz vrijeme, zadaci ovog istraživanja su utvrditi koji od analiziranih uzorka papira je najstabilniji.



2. TEORIJSKI DIO

Potražnja za papirom sveprisutna je unatoč digitalizaciji. Današnje tehnologije, razvijena agrokultura te masovna proizvodnja omogućuju razne sirovine, načine uzgoja i proizvodnju velikih količina papira različitih karakteristika i svojstva.

Konoplja se još od davnina koristila za proizvodnju papira, užadi, odjeće i mnogih drugih predmeta, sve do prve polovice 20. stoljeća, kada su je počeli zabranjivati zbog opojnih svojstva koja su u odnosu na ostala svojstva konoplje, zapravo zanemariva, ali se mogu zloupotrijebiti. Danas iskorištavanje drveća kao najviše korištenog materijala za potrebe raznih industrija, postaje veoma riskirajuće za našu i budućnost slijedećih generacija, zbog izumiranja šuma. Trend korištenja jednogodišnjih biljaka, kao što su konoplja, juta, kenaf, lan, itd., kao alternativnih izvora, zbog toga se sve više širi. Najveći je u zemljama koje su siromašne šumama, kao na primjer Indija i Kina. Jednogodišnje biljke, kao alternativni izvori energije i vlakana, mogu zamijeniti drvo u većini industrija od tekstilne, prehrambene, papirne, automobilske, građevinske, do farmaceutskih i kozmetičkih industrija. Mnoge od njih imaju bolja svojstva od drveta, a i uvjeti njihovog korištenja su ekološki povoljniji (rastu jednom godišnje, a drveću treba nekoliko godina čak 100, reciklirajući, biološki održivi), što utječe na porast i održivost njihovog korištenja. Naime, papir načinjen od konopljinih vlakana ekološki je povoljniji, iznimno je otporan i izdržljiv, tijekom godina se ne raspada i ne žuti, te traje duže od drvnog papira i do nekoliko stotina godina. Može se reciklirati 7 do 8 puta, dok se papir od drveta može reciklirati samo 3 puta.

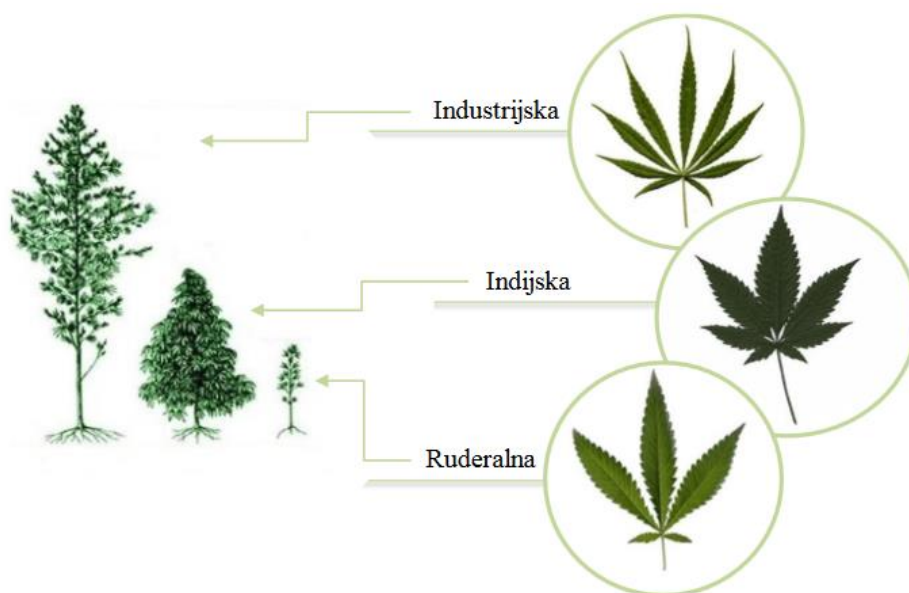
Korištenje konopljinih vlakana u industriji papira značajno utječe na smanjenje krčenja i izumiranja šuma. Činjenica je da površina od pola hektara konoplje daje jednaku količinu papira kao i površina od pola hektara drveća, samo s mnogo manje štetnih posljedica te se može obnavljati iz godine u godinu, dok je drveću da se obnovi potrebno do nekoliko desetaka godina.

2.1. Konoplja

Konoplja je jednogodišnja, dvodomna biljka koja pripada porodici *Cannabaceae* i rodu *Cannabis* [1]. Zbog svojih svojstava iskorištava se u širokom spektru industrija, a njeni proizvodi su reciklirajući i biološki održivi što utječe na porast i kontinuitet njenog iskorištavanja.

Biljka konoplja dijeli se u tri vrste (slika 1):

1. Industrijska konoplja (*Cannabis sativa – sativa* ili tzv. "korisna" konoplja),
2. Indijska konoplja (*Cannabis sativa – indica*) i
3. Ruderalna konoplja (*Cannabis sativa – ruderalis* ili divlja, samonikla konoplja).



Slika 1. Listovi industrijske, indijske i ruderalne konoplje [2]

Industrijska konoplja (slika 2) služi za industrijsku proizvodnju žitarica, vlakana i drugih brojnih proizvoda (užadi, tkanine, građevinskih materijala i sl.). Nema ljekovita svojstva te sadrži male količine smole i THC –a, obično ispod 0,30%. Izvor je liko vlakana, visoka je, rastom doseže visinu oko 6 m. Biljku karakteriziraju uski listići, slaba razgranatost i jača udaljenost grana, te cvjetići koji nisu brojni.



Slika 2. Industrijski uzgojena konoplja (*Cannabis sativa* L.). Fotograf: Debbie Roos [3]
<https://growingsmallfarms.ces.ncsu.edu/2018/02/register-now-for-extensions-industrial-hemp-workshop/>

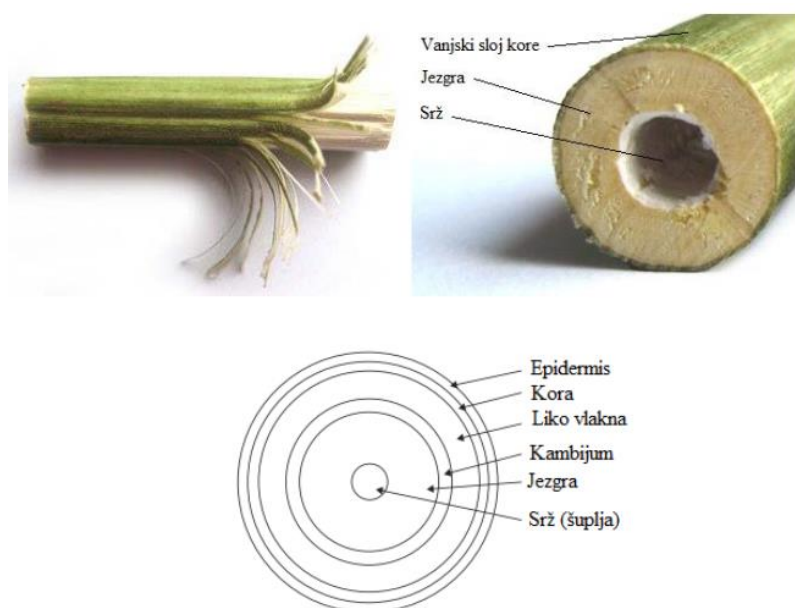
Industrijska konoplja je zanimljiva biljka jer je otporna na bolesti i štetnike, pa se u njezinom uzgoju pesticidi ne primjenjuju. Prinos suhe stabljike iznosi oko 10 tona po hektaru, a sjemena od 1 do 2 tone. Konoplja uspijeva u gotovo svim klimatskim područjima, jer ne treba puno vode ni gnojiva niti zahtijeva uporabu pesticida i herbicida. Od kvadratnog metra konoplje može se proizvesti kvalitativno boljeg i kvantitativno više papira nego od drveta. Konopljin papir ima duži vijek trajanja, također se može više puta reciklirati nego papir iz drveta, a prilikom proizvodnje papira od konoplje potrebno je višestruko manje toksičnih kemikalija. Da bi drvo u papirnoj industriji mogli koristiti kao sirovinu, ono mora rasti nekoliko godina dok je konoplja spremna nakon 120 dana.

2.1.1. Vlakna konoplje

Konopljina vlakna nastaju prirodnom sintezom u kori stabljika, pa se nazivaju stabljična (likova) vlakna. Stabljična ili likova vlakna sastoje se od celuloze i nevlaknatih tvari (lignina, voskova, pigmenata i dr.) Stabljika konoplje sastoji se od drvene jezgre (ksilem) sa šupljom srži, okružena vanjskim slojem kore koju čini kambijum, liko vlakna (lika), kora i vanjski sloj tzv. epidermis. Drvena jezgra,



ili unutarnja drvenasta stabljika, odgovorna je za pružanje krutosti stabljici konoplje. Ona se nije intenzivno koristila kroz povijest, ali danas se koristi u proizvodnji konopljinog betona. Liko vlakna kori pružaju vlačnu čvrstoću i čvrstoću na savijanje. Epidermis smješten na vanjskoj strani stabljike pruža zaštitu od parazita. Liko vlakna kao dio stabljike čine četvrtinu, a jezgra oko tri četvrtine ukupnog volumena stabljike (slika 3).



Slika 3. Presjek stabljike konoplje

https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQr3R-Q47dE7ht75_0CJdiZJkTjK2UPTTy90yynOk9irfxFwyS [4]

Razlikujemo duga vlakana kore i kratka vlakana jezgre. U konoplji je distribucija između komponenata različita u vlaknima i nerazvlaknjenim snopićima. Liko konoplje (duga vlakna kore) sastoje se od većeg udjela celuloze (više od 80%, što biljku čini savršenom sirovinom za proizvodnju papira), manjeg udjela lignina i varirajućeg udjela sekundarnog likovog vlakna, dok nerazvlaknjeni snopići (kratka vlakna jezgre) sadrže veći udio lignina i manji udio celuloze. Zbog većeg udjela celuloze kora je mnogo vrijednija kao sirovi materijal za izradu papira nego jezgra. Sadržaj kore u stabljici smanjuje se tijekom uzgoja od 30% do 35%, a udio manje vrijednog sekundarnog likovog vlakna se



povećava s matičnom težinom od 10% do 45%. Kvaliteta konopljinine kore za proizvodnju papira raste tijekom vegetacije, jer sadržaj celuloze u kori raste, dok se sadržaj lignina i ekstraktivnih tvari smanjuje [5].

Stabljike industrijske konoplje u svrhu izdvajanja vlakana prolazi kroz četiri procesa:

1. *Močenje ili maceracija* – prirodni proces razgradnje pektina u stabljici koja ima ulogu "ljepila". Stabljike se ostavljaju u polju uz vlagu 3 do 4 dana nakon čega nastupa biološki proces.
2. *Prelamanje stabljike* – suha stabljika se nakon meceracije slama batovima ili valjanjem među valjcima u svrhu odvajanja sloja s vlaknima od drvenastog sloja
3. *Odvajanje vlakana* – nakon prelamanja nastupa potpuno odvajanje vlakana od preostalih drvenkastih dijelova
4. *Češljanje, čišćenje i raspoređivanje vlakana* – izdvojena vlakna prolaze kroz niz češljastih bubnjeva koji izjednačavaju, čiste i sortiraju vlakna

Sadržaj vlakana i jakost vlakna su najviši u sredini stabljike. Vegetacijsko razdoblje konoplje ovisi o vrsti biljke, klimatskim uvjetima, sastavu tla i sl., te iznosi od 90 do 180 dana. Stabljika pojedinih vrsta konoplje može narasti do visine čak 3,5 m premda je prosječno manja. Od 100 kg sirove stabljike dobiva se 8 do 15 kg vlakna. Primarna vlakna konopljinine stabljike duža su od primarnih vlakana bilo koje druge biljke te se uz sekundarna vlakna konoplje koriste u proizvodnji tekstila, papira, plastike, te građevinskih materijala. U tablici 1. prikazana je usporedba karakteristika konopljinih vlakana s drvenim koja su najzastupljenija u papirnoj industriji.

Tablica 1. Usporedba karakteristika vlakanaca konpolje s drvenim vlakancima [6]

Vlakanca	Bjelogorica	Crnogorica	Konoplja
Duljina (nm)	3 - 6	0,5 -1,8	5 - 40
Promjer (μm)	25 - 45	10 - 36	25 - 50
Debljina (μm)	2 - 5	3 - 6	10 - 25



Karakteristike konopljinih vlakana ovise o:

- uvjetima uzgoja (način i mjesto uzgoja, klima, fertilizacija, karakteristike tla)
- vrsti i uvjetima rasta
- položaju vlakana u stabljici
- procesima obrade (proces močenja utječe na boju vlakana, odvajanje vlaknastih snopića, te sastav vlakana i snagu vlakana).

2.2. Papir

Osnovna sirovina za proizvodnju papira su biljna celulozna vlakanca koja primarno dobivamo iz drveća, ali i iz jednogodišnjih biljaka koje dijelimo na slame (pšenica, raž, ječam, riža) i ostale jednogodišnje biljke (pamuk, lan, konoplja i druge). Mogu se koristiti kao primarna (sirova vlakna) i sekundarna (reciklirana vlakna) sirovina za preradu celuloze i izradu papira. Biljno vlakno osim celuloze sadrži i hemiceluloze, lignin, te u manjim količinama eterična ulja, smole, kaučuk, ponekad i mineralne tvari i ostalo. Budući da nemaju strukturu celuloze potrebno ih je do neke mjere izdvojiti u postupku prerade celuloze. Obrada vlakana iz jednogodišnjih biljaka za razvlaknjivanje uključuje usitnjavanje, otkoravanje i kuhanje pod pritiskom, te potom čišćenje i eventualno bijeljenje poput konoplje, lana ili pamuka. Celuloza je glavni sastavni dio biljnih vlaknaca uz hemicelulozu, lignin i smole (tablica 2.) Makromolekule celuloze građene su od glukoznih prstenova, povezanih usporedno jedan s drugim stvarajući tako vlakanca. Broj povezanih prstena glukoze određuje dužinu lanca molekula. Duža celulozna vlakanca imaju veću mehaničku čvrstoću i manje su podložna štetnim utjecajima. Sposobnost vezanja vlakana čiste celuloze je mala, zbog čega se miješa s određenom količinom hemiceluloze i lignina, koji joj poboljšavaju svojstva potrebna za izradu papira. Hemiceluloze su lako topivi spojevi što pogoduje njihovom uklanjanju. Lignin se u obliku amorfnih molekula nalazi u lamelama, veže vlakna i u znatnoj mjeri doprinosi čvrstoći stabiljke. Lignin lako oksidira pri čemu postaje tamniji i utječe na promjenu tona boje gotovog papira, zbog čega se u postupku prerade



celuloze izdvaja u što većoj mjeri. Lignin je ne moguće u cijelosti izdvojiti, bez obzira koje metode se primijene za uklanjanje, te je tako svaki papir u većoj ili manjoj mjeri podložan promjeni tona boje u određenom razdoblju. Osim vlakana osnovni sastojci za izradu papira su punila, keljiva, bojila i drugi dodaci, potrebni za pravilnu i kvalitetniju upotrebu papira. Ove komponente također utječu na optička, mehanička i površinska svojstva papira i na njegov proces starenja. Punila usporavaju proces starenja jer smanjuju kiselost papira, dok keljiva stvaraju kiseline koje utječu na razgradnju celuloze i tako ubrzavaju proces starenja. [7].

Tablica 2. Sadržaj celuloze, hemiceluloze i lignina u biljkama [8]

VRSTE BILJAKA			CELULOZA	HEMICELULOZA	LIGNIN
VIŠEGODIŠNJE BILJKE - DRVA	ČETINARI	SMREKA, BOR, JELA	≤ 60%	~ 10%	≤ 30%
	LIŠČARI	TOPOLA, BREZA, BUKVA	> 60%	> 20%	≤ 20%
JEDNOGODIŠNJE BILJKE	PAMUK		≤ 90%	≤ 3%	~ 3%
	LAN		~ 75%	≤ 10%	≤ 5%
	KONOPLJA		~ 75%	-	≤ 25%
	BAGASA		≤ 40%	~ 30%	~ 20%
	BAMBUS		~ 60%	~ 20%	~ 20%

Od nastanka papira, njegova kvaliteta i procesi proizvodnje mijenjani su kroz stoljeća prema tržišnim potrebama. U srednjem vijeku papir je bio visoke kvalitete zbog ograničene proizvodnje. Proizvodio se u mlinovima, a glavne sirovine celuloznih vlakanaca bile su uglavnom konoplja, lanena platna i pamučne krpe, od kojih su se dobivala sirova celulozna vlakanca visoke kvalitete. Gutenbergovim izumom tiskarskog stroja s pomičnim slovima u 16. stoljeću, naglo je porasla potreba za papirom, a još više za novim sirovinama celuloznih vlakanaca. Kao zamjenske sirovine niske kvalitete prvo su se počeli koristiti slama, te obojeni tekstili koje je bilo potrebno prvo izbljediti. Proizvodnja papira od drvenih vlakanaca također niže kvalitete, počela je tek u drugoj polovici 19. stoljeća, kada je proizvodnja papira već u potpunosti mehanizirana. Danas se uglavnom proizvodi papir jako loše kvalitete. Trajnost papira ovisi o njegovim fizikalnim svojstvima, utjecaju svjetla, topline, vlage, mikroorganizama i atmosferskim onečišćenjima.



2.2.1. Starenje papira

Degradacija papira je spor i neizbježan proces, koji s vremenom dovodi do njegove razgradnje. Da bi usporili proces degradacije papira i produžili njegov životni vijek, moramo razumjeti papir i njegove karakteristike, istražiti prirodu papira i način proizvodnje, te razumjeti proces degradacije i čimbenike koji utječu na životni vijek papira. Svi papirni materijali imaju jako slične karakteristike, ali one se s vremenom različito razvijaju. Izdržljivost i dugovječnost papira ovise o vrsti i kvaliteti korištenih vlakana. Papir proizveden od visoko kvalitetnih vlakana pamuka biti će mnogo izdržljiviji od papira proizvedenog od recikliranih vlakana čija su svojstva već degradirana procesom reciklaže.

Na izdržljivost papira ipak najviše utječe kiselost ili lužnatost celuloznih vlakana u njegovom sastavu. Niska pH vrijednost papira općenito je pokazatelj loše izdržljivosti papira. Zbog štetnog kemijskog procesa kisele hidrolize životni vijek papira je mali. Brzina hidrolize ovisi o pH vrijednosti papira (pH - mjera za kiselost/lužnatost papira). Neutralna ili umjereno alkalna pH vrijednost papira, usporava proces degradacije i produžuje životni vijek papira.

Različiti fizikalni, kemijski i biološki faktori s vremenom utječu na papir, mijenjaju njegove karakteristike i svojstva, te uzrokuju starenje papira. Tijekom starenja papiru se mijenjaju karakteristike i svojstva pod utjecajem vanjskih i unutarnjih faktora te njihove međusobne interakcije koja utječe na mehanizam starenja [9]. Promjene nastale starenjem pod navedenim utjecajima uzrokuju degradaciju fizikalnih svojstva papira, kao što su gubitak mehaničke čvrstoće, kemijske stabilnosti te promjene optičkih svojstva papira. Vanjski uzročnici oštećenja papira su način upotrebe i čuvanja papira, te atmosferski uvjeti okruženja u kojem se papir nalazi. Unutarnji uzročnici oštećenja su kvaliteta i sastav sirovina od kojih je papir napravljen, uvjeti i način izrade i obrade papira.

*Vanjski uzročnici starenja papira:*

- atmosferski uvjeti u kojima se papir nalazi, utjecaj plinova iz zraka (SO_2 , NO_2 , O_3) utjecaj svjetla, promjene temperature i vlage u atmosferi, utjecaj mikroorganizama
- način čuvanja, upotrebe i svrha korištenja papira (pisanje, tisak, proizvodnja drugih artikala), utjecaj mikroorganizama iz okoliša.

Unutarnji uzročnici:

- kvaliteta i sastav sirovina - vlakna, punila, keljiva, primjesa
- uvjeti i način tehnološke izrade papira - usitnjavanje vlakna, priprema papirne kaše
- uvjeti i način keljenja papira - kiselo, neutralno, lužnato.

Fizikalna oštećenja papira najčešće nastaju utjecajem topline, vlage i svjetla.
[10]

2.2.2. Utjecaj topline

Porastom temperature brzina kemijskih reakcija u papiru se povećava. Uslijed toga mnoga mehanička i kemijska svojstva papira ubrzano slabe. Poznato je da se lignin, hemiceluloze i celuloza razgrađuju različitim brzinama, pri povišenim temperaturama. Prvo se razgrađuje lignin koji lako oksidira pod utjecajem UV zračenja, a osobito brzo pri povišenoj temperaturi, dok su za razgradnju celuloze potrebne više temperature. Celuloza pod utjecajem topline postaje kruta i lomljiva, a lignin oksidira, što uzrokuje lomljiv i žuti papir.

2.2.3. Utjecaj vlage

Budući da relativna vlaga ovisi o temperaturi, utjecaj ta dva čimbenika se promatra zajedno. Promjene iznosa vodene pare u zraku uzrokuju stres vlakana zbog izmjeničnog bubrenja i stezanja. Ekstremno niska relativna vlaga (u prostorima s centralnim grijanjem) može smanjiti gipkost papira i uzrokovati isušivanje i lomljivost vlakana.



2.2.4. Utjecaj svjetla

Svjetlo štetno utječe na sastav i fizički izgled papira. Potiče štetne kemijske reakcije komponenata papira, slabi celulozna vlakanca, te može dovesti do njihovog cijepanja. Utjecaj svjetla mijenja boju i nijansu papira, koji pod njegovim utjecajem može požutiti, blijediti ili tamniti. Uzrokuje blijedeње ili promjenu boje sredstva korištenog za bojenje papira tijekom izrade, što dovodi do promjene boje papira u žuću, blijedu ili tamniju.

Tehnološki procesi proizvodnje, te razni dodatci (sredstva za bijeljenje, ljepila, punila i drugi dodatci) uzrokuju kiselost papira ili ju povećavaju. Povećavanje kiselosti uzrokuje kemijsko propadanje papira, pa određivanje pH vrijednosti papira ima veliki značaj za utvrđivanje postojanosti papira. Povišena temperatura i svjetlosno zračenje uzrokuju razgradnju celuloze koja povećava kiselost papira. Papir može biti kisel zbog tehnoloških procesa izrade i dodataka koji povećavaju kiselost (sredstva za bijeljenje, ljepila, punila i neki drugi dodatci). Prema ISO standardu koji zahtijeva trajnost papira za dokumente - ISO 9706, vrijednost pH vodenog ekstrakta papirne pulpe mora biti između 7,5 i 10, a otpornost na kidanje za papire čija je gramatura veća od 70 g/m², veća od 350 mN [11].

Za određivanje trajnosti papira odnosno brzine njegove degradacije često se koriste testovi umjetnog tj. ubrzanog starenja. Na taj način može se predvidjeti dugoročni učinak procesa konzervacije. Umjetno starenje je jedna od metoda za simulaciju starenja papira, ali nedostatak joj je da uvjeti u testu umjetnog starenja nisu isti kao oni koji se javljaju tijekom prirodnog starenja. Brzina degradacije ovisi o različitim uvjetima poput UV zračenja, temperature, tlaka i sadržaj vlage. Umjetno starenje koje se provodi radi procjene degradacije papira dovodi do rizika neadekvatnosti rezultata koji mogu ali i ne moraju odražavati pojave koje se zaista javljaju tijekom prirodnog starenja. Da bi se izbjegao neodgovarajući rezultat, predlaže se da se umjetno starenje papira provodi pri temperaturama ispod 100°C. Na taj način se sprječava intenzivna oksidacija, dehidracija ili uklanjanje alkoksija u celuloznim lancima kao mogućih reakcijskih puteva ili da bi se izbjegla desorpcija vode [12].



3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Plan i metodologija ispitivanja

Za ispitivanje su korištene tri vrste papira s različitim udjelom vlakanca konoplje (nebijeljeni i bijeljeni ručno rađeni papiri sa 100%-tnim udjelom, te jedan industrijsko rađen papir s 25%-tnim udjelom). Ispitivane su njihove optičke (svjetlina, Lab, Lch, refleksijski spektri), mehaničke (indeks kidanja, prekidno istezanje, indeks cijepanja) i površinske (glatkost po Bekku, hrapavost po Bendstenu, pH vrijednost) karakteristike kao i promjene u navedenim karakteristikama nastale pod utjecajem ubrzanog starenja standardnim metodama (temperaturno starenje u sušioniku i starenje ksenon lampom u Cofomegra Solarboxu) pri konstantnim i definiranim uvjetima. Za oba procesa starenja definirano je vrijeme starenja (24 sata) i temperatura (60°C). Promjene u optičkim, mehaničkim i površinskim karakteristikama svih uzoraka promatrane su prije i nakon ubrzanih starenja te su promjene u optičkoj stabilnosti prikazane u obliku razlika refleksijskih vrijednosti, svjetline i Euklidove razlike boje. Ispitano je ukupno devet različitih uzoraka. Za sve tri vrste papira analize su načinjene na: kontrolnim nestarenim uzorcima, uzorcima starenim u sušioniku i uzorcima starenim u Solarboxu. Za svaku promatranu vrstu papira prvo su ispitane optičke, mehaničke i površinske karakteristike na listovima netom izvađenim iz originalnog pakiranja. Zatim je po jedan uzorak od svake vrste papira stavljen na ubrzano starenje u sušionik i po jedan uzorak od svake vrste papira na starenje u Cofomegra Solarbox. Nakon oba tipa starenja, mjerenja optičkih, mehaničkih i površinskih karakteristika ponovljena su i na starenim uzorcima papira. Od dobivenih rezultata napravljeni su potrebni izračuni, te su podatci uneseni u tablice i grafove za usporedbu i uočavanje promjena karakteristika ispitivanih papira.



3.2. Materijali

Ispitivanja su provedena na tri vrste papira s različitim udjelom konopljinih vlakana.

U daljnjem tekstu ovi papiri su označeni kao:

- uzorak **A** - ručno rađeni papir od konopljinih vlakana (100% konoplje), prirodne boje
- uzorak **B** - ručno rađeni papir od konopljinih vlakana (100% konoplje), bijeli
- uzorak **C** - strojno rađeni papir od konopljinih vlakana (25% konoplje), bijeli

Oznake uzoraka korištene tijekom ispitivanja:

- A0, B0, C0** - kontrolni, nestareni uzorci
- A1, B1, C1** - uzorci stareni u sušioniku (24 h, 60°C)
- A2, B2, C2** - uzorci stareni u Solarboxu (24 h, 60°C)

3.2.1. Uzorak A

Uzorak A je ručno rađeni papir sa 100%-tnim udjelom konopljinih vlakana, tvrtke Distant Village. Prirodne je smeđe boje, nepremazan i nebijeljen kako bi struktura papira ostala što prirodnija (slika 4). S prirodno neravnim rubovima, dimenzija 20,32 x 27,94 cm i gramature 90 g/m², kompatibilan je za laserske i inkjet printere, te je 100% reciklirajući. Tijekom prirodnog starenja podložen je promjenama u boji, nijansi, teksturi i sastavu vlakana zbog prirode biljnih vlakana od kojih se sastoji.



Slika 4. Uzorak A - Papir od konopljinih vlakana, prirodne boje

<https://www.etsy.com/listing/114797650/25-sheets-natural-85-x-11-printable?ref=related-0>

3.2.2. Uzorak B

Uzorak B je bijeli papir sa 100%-tnim udjelom vlakana konoplje, dimenzija 20,32 x 27,94 cm, gramature 90 g/m², s neravnim rubovima, također rukotvorina tvrtke Distant Village (slika 5). Papir je 100% prirodan, potpuno reciklirajući, biorazgradiv te kompatibilan za laserske i inkjet printere. Bijeljen je posebnom tehnikom izbjeljivanja bez klora u svrhu zaštite i očuvanja okoliša i obrtničkog društva, te izbjegavanja stvaranja dioksida.



Slika 5. Uzorak B - papir od konopljinih vlakana, bijeli

<https://www.etsy.com/listing/114798302/25-sheets-natural-85-x-11-printable?ref=related-3>



3.2.3. Uzorak C

Uzorak C je strojno rađeni papir bijele boje, s 25%-tnim udjelom vlakana konoplje i 75%-tnim udjelom recikliranih vlakana (vlakana koja su prošla jedan ciklus reciklaže), gramature 90 g/m² i dimenzija 20,32 x 27,94 cm. Papir nije bijeljen, ne sadrži kiseline i klor, ali sadrži razna punila, arhivske je kvalitete i kompatibilan za inkjet i laserske printere. Marka papira je Hemp Heritage®, a proizvođač Green Field Paper Company® (slika 6).



Slika 6. Uzorak C- strojno rađeni papir od konoplje

http://www.amazon.com/gp/product/B002GZAB56?redirect=true&ref_=ya_st_dp_summary

3.3. Metode ispitivanja

3.3.1. Metode ubrzanog starenja

Ubrzano starenje uzoraka provedeno je standardnim metodama (starenjem u sušioniku pod povišenom temperaturom i starenjem ksenon lampom u Cofomegra Solarboxu) pri konstantnim i definiranim uvjetima. U oba tretmana uzorci su tretirani temperaturom od 60°C u trajanju od 24 sata.



3.3.1.1. Ubrzano starenje pod povišenom temperaturom

Ubrzano starenje uzoraka pod povišenom temperaturom izvedeno je u sušioniku Memmert UNB 400 (slika 7), uređaju koji omogućuje i prirodnu konvekciju i prisilnu cirkulaciju zraka, te se može koristiti za starenje, učvršćivanje ili grijanje raznih materijala. Uzorci su podvrgnuti temperaturi od 60°C u periodu od 24 sata. Tehničke karakteristike uređaja:

- Raspon snage zračenja: do 1400 W
- Raspon temperature: 20°C – 220°C
- Prirodna konvekcija ili prisilna cirkulacija zraka
- Standard: 93/42 EEC
- Maksimalno vrijeme mjerenja: 99:59 h



Slika 7. Memmert UNB 400

https://www.medi-shop.gr/en/sterilizers/memmert_oven_unb



3.3.1.2. Ubrzano starenje pod ksenon lampom

Za ubrzano starenje uzoraka ksenon lampom korišten je Cofomegra Solarbox 1500E (slika 8). Solarbox 1500E ima ugrađenu ksenonsku lampu koja emitira valne duljine od 290 do 800 nm i time simulira elektromagnetsko zračenje Sunca. Unutrašnjost komore izrađena je od reflektivnih ploča koje zračenje usmjeravaju direktno na uzorak. Maksimalna veličina površine uzorka koji stane u komoru uređaja je 280 x 200 mm. Uz uređaj je moguće koristiti različite UV filtere koji simuliraju dnevno svjetlo, također postoji mogućnost podešavanja i kontroliranja temperature. Zbog ovih opcija uređajem je moguće simulirati vremenske uvijete zatvorenog i otvorenog prostora. Za potrebe ovog istraživanja uzorci su tretirani zračenjem intenziteta od 550 W/m^2 i temperaturom od 60°C , te relativnom vlažnosti zraka od 65% u periodu od 24 sata, uz filter koji propušta UV i IR svjetlost (eng. "indoor filter"). Korištenjem filtera dobivena je simulacija uvjeta u zatvorenom prostoru.

Tehničke značajke uređaja:

- Raspon intenziteta zračenja: $250 - 1,100 \text{ W/m}^2$ (290 – 800 nm)
- Raspon temperature: $35^\circ - 100^\circ\text{C}$
- Simulacija vanjskih i unutarnjih uvjeta (temperatura, kiša i vlaga)
- Standardi: Boja/papir: ISO 11798; ISO 12040; ISO 18909; ASTM D3424; ASTM D4303; ASTM D5010; ASTM D6901; ASTM F2366



Slika 8. Cofomegra Solarbox 1500E



3.3.2. Mjerenja optičkih karakteristika papira

3.3.2.1. Mjerenje refleksije, Lab i Lch vrijednosti

Za mjerenje optičkih karakteristika uzoraka prije i nakon ubrzanog starenja korišten je X-Rite SpectroEye spektrofotometar (slika 9), pomoću kojeg se kvantitativno mjeri faktor refleksije uzorka u ovisnosti o valnoj duljini. SpectroEye mjeri faktor refleksije u intervalu valnih duljina od 380 do 730 nm, za svakih 10 nm (optička razlučivost uređaja) te su pomoću njega određene kolorimetrijske CIE $L^*a^*b^*$ vrijednosti nestarenih i starenih uzoraka svih ispitivanih vrsta papira.

Tehničke specifikacije X-Rite SpectroEye spektrofotometra:

- Raspon valnih duljina: 380-730 nm
- Optička razlučivost: 10 nm (interno 3.3 nm)
- Raspon mjerenja: 0 – 2,5D (Denzitometrija)
- Geometrija 45°/0°: ISO 13655:2009; DIN 5033
- Mjerna površina: Ø 4,5 mm
- Denzitometrijski standardi: ISO Status A, ISO Status E, ISO Status I, ISO Status T, DIN 16536, DIN 16536 NB, SPI
- Standardni promatrač: 2°/10°
- Standardni izvori svjetla: A, C, D50, D65, D75, F2, F7, F11, & F12



Slika 9. X-Rite SpectroEye spektrofotometar

http://www.grf.unizg.hr/wp-content/uploads/2010/09/SMP_KatalogOpreme_FINAL-WEB_v2.pdf



Za ispitivanje optičkih karakteristika napravljeno je 20 mjerenja na obje strane svakog uzorka papira, pri čemu je spektrofotometru podešen kut standardnog promatrača na 2° i izvor svjetla A. Uređaj je tijekom mjerenja spojen na računalo pa se dobiveni refleksijski spektri, CIE Lab i Lch vrijednosti direktno prenose na računalo u excel tablicu u kojoj su podaci dalje obrađivani za prikaz dobivenih rezultata. Za obradu podataka refleksijskih spektara refleksija uzeta je srednja vrijednost od 20 mjerenja za ispitivanu stranu uzorka papira. Kod svih izračuna za uzorke starene u solarboxu korišteni su rezultati mjerenja načinjeni na gornjoj strani uzorka na koju je direktno djelovala ksenon lampa. Razlika u Lab vrijednostima prije i poslije starenja:

$$\Delta L 1 = L (\text{nestareni uzorak}) - L (\text{stareni u sušioniku}) \quad (1)$$

$$\Delta L 2 = L (\text{nestareni uzorak}) - L (\text{stareni u Solarboxu}) \quad (2)$$

$$\Delta a 1 = a (\text{nestareni uzorak}) - a (\text{stareni u sušioniku}) \quad (3)$$

$$\Delta a 2 = a (\text{nestareni uzorak}) - a (\text{stareni u solarboxu}) \quad (4)$$

$$\Delta b 1 = b (\text{nestareni uzorak}) - b (\text{stareni u sušioniku}) \quad (5)$$

$$\Delta b 2 = b (\text{nestareni uzorak}) - b (\text{stareni u solarboxu}) \quad (6)$$

Razlika u spektrima refleksija:

$$\Delta R 1 = R (\text{nestareni uzorak}) - R (\text{stareni u sušioniku}) \quad (7)$$

$$\Delta R 2 = R (\text{nestareni uzorak}) - R (\text{stareni u Solarboxu}) \quad (8)$$

Razlika u obojenju određena je CIE Lab ΔE_{00} formulom 9:

$$\Delta E_{00}^* = \left(\frac{\Delta L^*}{k_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{k_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{k_H S_H} \right)^2 + R_T \frac{\Delta C^*}{k_C S_C} \frac{\Delta H^*}{k_H S_H} \quad (9)$$

gdje je:

ΔL^* - razlika u vrijednostima svjetline,

ΔC^* - razlika u vrijednostima kromatičnosti

ΔH^* - razlika u vrijednostima tona

S_L, S_C i S_H - funkcije težine za svjetlinu, kromatičnost i ton

k_L, k_C i k_H - faktori koji se definiraju s obzirom na uvjete promatranja, kao što su tekstura i pozadina.



3.3.3. Mjerenja mehaničkih karakteristika papira

3.3.3.1. Mjerenje debljine

Debljina papira definirana je kao udaljenost dviju paralelnih strana ispitivanog papira, a mjeri se pomoću mikrometra prema standardu Tappi T 411 ili ISO 534:2011. U ovom istraživanju debljina svih uzoraka mjerena je prije tretmana starenja. Za mjerenja je korišten elektronički ručni mikrometar Enrico Toniolo S.r.l. DGTB001 Thickness Gauge (slika 10), koji se koristi za ispitivanje debljine papira, kartona i sličnih materijala. Ispitivani uzorak stavi se između dviju paralelnih metalnih ploha uređaja od kojih je donja ploha statična, dok je gornja pomična i spušta se pomoću ručice. Mjerenje je izraženo u milimetrima, a preciznost mjerenja je 0,001 mm.

Tehničke karakteristike mikrometra:

- Mjerni raspon: 0 – 10 mm
- Rezolucija: 0,001 mm



Slika 10. Enrico Toniolo S.r.l. DGTB001 Thickness Gauge

http://www.grf.unizg.hr/wp-content/uploads/2010/09/SMP_KatalogOpreme_FINAL-WEB_v2.pdf



3.3.3.2. Mjerenje otpornosti prema kidanju i prekidno istezanje

Ispitivanje je provedeno na uređaju za mjerenje otpornosti papira prema kidanju - kidalici Frank (slika 11), po standardima: TAPPI: T 404 cm – 92 Tensile breaking strength and elongation of paper and paperboard; HRN ISO 1924-1: Papir i karton – Određivanje vlačnih svojstava – 1. dio: Metoda stalnog opterećenja (ISO 1924-1:1992). Otpornost papira prema kidanju (prekidna sila) (kp; N), i prekidno istezanje (%; mm) očitani su na uređaju, dok su prekidna jakost papira, indeks kidanja, prekidno istezanje i prekidna dužina određeni izračunima dobivenih vrijednosti prema određenim formulama.



Slika 11. Kidalica

http://fmpe.edu.ba/images/pdf/uh/univerzitetska_hronika_no_4.pdf

Zbog destruktivne metode i količine uzoraka za ispitivanje ograničene dimenzijama papira, ispitano je po pet uzoraka izrezanih od svakog



uzorka/papira (A0, B0, C0, A1, B1, C1, A2, B2, C2). Ispitalo se po pet traka od svakog uzorka odrezanih na dimenzije 15 x 200 mm. Trake su iz uzoraka rezane uzdužno ili poprečno na smjer vlaknaca papira, pomoću giljotine (specijalnog uređaja za rezanje traka). Nakon rezanja uzorak u obliku trake pričvršćen je na hvataljke kidalice. Ručnim uključivanjem i pokretanjem kidalice hvataljke se počinju udaljavati jedna od druge, rastežući pritom pričvršćeni uzorak, do trenutka njegovog kidanja. Nakon kidanja uzorka na kidalici je očitana otpornost na kidanje u obliku prekidne sile (F) i prekidno istezanje papira (longacija).

Prekidna sila je sila na vlak potrebna da bi došlo do kidanja uzorka, na uzorak djeluje jednodimenzionalno, a mjerena je u kp ili N ($1\text{kp} = 9,81\text{ N}$).

Prekidno istezanje papira (longacija) je postotak povećanja dimenzija papira od početnog stanja do trenutka kidanja.

Prekidna dužina ispitivanog uzorka određena je omjerom prekidne sile i umnoška širine i površinske težine uzorka, a izražena je u metrima. Označava imaginarnu dužinu ispitivanog uzorka koja bi pukla u objesištu pod vlastitom težinom, kad bi bila obješena za jedan kraj. Formula za izračunavanje prekidne dužine (10):

$$L = \left(\frac{F}{g \times b} \right) \times 1000 \quad (10)$$

gdje je:

- L – prekidna dužina (m),
- F – prekidna sila (N),
- g – površinska težina (Nm^{-2}),
- b – širina trake (mm).

Prekidna jakost papira određena je omjerom prekidne sile i širine uzorka, a izražena je u kN/m. Označava maksimalnu prekidnu silu po jedinici širine ispitivanog uzorka koju papir izdrži do trenutka kidanja, a izračunava se prema formuli 11:



$$S = \frac{F}{w} \quad (11)$$

gdje je: S – prekidna jakost,
 F – prekidna sila,
 w – širina trake.

Indeks kidanja određen omjerom prekidne jakosti i gramature, a izražen u Nm/g, omogućuje uspoređivanje rezultata izmjerenih na uzorcima papira različitih gramatura, a izračunava se prema formuli 12:

$$I = \frac{S}{g} \times 1000 \quad (12)$$

gdje je: I – indeks kidanja,
 S – prekidna jakost,
 g – gramatura.

3.3.3.3. Mjerenje otpornosti prema cijepanju

Otpornost prema cijepanju određuje se kao sila koja je potrebna da se pocijepa prethodno zarezani ispitivani uzorak papira, kartona ili ljepenke, izražava se u mN, a mjeri na uređaju Elmendorf (slika 12). Za potrebe ovog istraživanja mjerena je Elmendorf metodom na Enrico Toniolo S.r.l. Elmendorf uređaju (mjerni raspon: 0-100 Elmendorf jedinica). Mjerenje se provodi prema standardima: HRN ISO 1974 Papir – Određivanje otpora na cijepanje (Elmendorfova metoda) i TAPPI: T414om – 98 Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method). Mjerenje otpornosti papira prema cijepanju je destruktivna metoda, uzorci za mjerenje izrezani su pomoću šablone na veličinu 65 x 80 mm, (obično 16 uzoraka ispitivanog papira). Zbog ograničenosti količinom i veličinom ispitivanih uzoraka, za ovo ispitivanje je od jednog uzorka izrezano po četiri mjerna uzorka, te su rezultati preračunati prema formuli 13:

$$F = \frac{16}{n} \times F_n \quad (13)$$



gdje je: F - sila u pondima (mN),
 n - broj istovremeno mjerenih uzoraka,
 F_n - izmjerena vrijednost

Po četiri uzorka istog ispitivanog papira zajedno su pričvršćeni na hvataljke uređaja, od kojih je jedna sastavni dio stativa, a druga je sastavni dio klatna. Prije otpuštanja klatna, nožem na uređaju su zarežani uzorci. Rez nožem je definiran na veličinu od 2 cm, jedan je od uvijeta ponovljivosti ispitivanja, te znači jednaku dubinu reza svaki put za sve uzorke. Nakon zarezivanja nožem, otpušteno je klatno koje vrši njihaj tijekom kojeg su u nastavku cijepanja pocijepani ispitivani uzorci. Izmjerena sila potrebna za cijepanje uzoraka poistovijećena je s otpornošću papira prema cijepanju, dok je indeks cijepanja određen kao omjer otpornosti papira prema cijepanju i gramature papira, a izražen u mNm^2/g . [13]



Slika 12. Elmendorf uređaj



3.3.4. Mjerenje površinskih karakteristika

Od površinskih karakteristika mjerena je hrapavost i glatkost površine papira te pH vrijednost hladnog vodenog ekstrakta (pH_e) papira metodom hladne ekstrakcije u destiliranoj vodi.

3.3.4.1. Mjerenje hrapavosti prema Bendstenu

Mjerenje hrapavosti prema Bendstenu je metoda kojom se mjeri prolaznost zraka između papira i neke glatke (staklene ili metalne) površine. Za mjerenja je korišten standard ISO 8791/2. Hrapavost se mjeri po količini zraka (u ml) koji izađe iz mjerne glave u atmosferu u vremenu od jedne minute. Brzina strujanja zraka između uzorka i mjernog prstena ovisi o hrapavosti površine uzorka. Što je površina uzorka hrapavija više je mjesta između uzorka i prstena, te je strujanje zraka jače što se očitava kao veći broj u ml/min. Prema Bendstenu koeficijent hrapavosti definiran je kao količina zraka u jedinici vremena (ml/min) koja prođe između mjerne glave i uzorka uz pretlak od 15 mbara i pritisak od 10 N/cm^2 . Karakteristične vrijednosti hrapavosti za određene kategorije papira prikazane su u tablici 3.

Tablica 3. Karakteristične vrijednosti hrapavosti prema Bendstenu za određene kategorije papira [14]

PAPIR	g/m^2	Bendtsen
Novinski	40-49	80-140
Komercijalni tisak	45-135	50-300
Testliner	186	1750
Uredski papir	80	100-300



Hrapavost površine uzoraka mjerena je metodom po Bendstenu, uređajem Frank Bendtsen Roughness Testerom (slika 13) koji registrira količinu zraka koja iz prstena izađe u atmosferu u jedinici vremena [ml/min]. Ispitivani uzorak stavlja se na staklenu površinu uređaja, te se na uzorak stavi prsten iz kojeg izlazi zrak. Ispitivani uzorak pomičemo po uređaju tako da mjesto koje želimo mjeriti bude između prstena i staklene površine. Važno je svaki put mjeriti drugo mjesto na uzorku. Za svaki uzorak ovom metodom naravljeno je po 20 mjerenja na obje strane lista pojedinog uzorka te je za konačnu analizu uzeta srednja vrijednost mjerenja po uzorku.

Tehničke značajke uređaja:

- Mjerni raspon: 10 – 150 ml/min, 40 – 500 ml/min, 300 – 3000 ml/min
- Standardi: BS 4420, ISO 8791/2, DIN 53108.



Slika 13. Frank Bendtsen Roughness Tester



3.3.4.2. Mjerenje glatкости prema Bekku

Mjerenje se izvodi prema TAPPI standardu T479, gdje se mjere obje strane uzorka papira (donja - sitova i gornja – pustena strana). Glatkost površine papira određuje se dok je papir pod umjerenim pritiskom, a mjeri se vrijeme koje je potrebno za usisavanje određenog volumena zraka. Dobiveni rezultat izražava se u sekundama i označava broj glatкости površine. Naime, što je taj broj veći (tj. što je više vremena potrebno za usisavanje zraka) to je površina uzorka glađa. U ovom ispitivanju glatкости površina svih uzoraka mjerena su PTI Austria GmbH PTA line BEKK testerom (slika 14), namijenjenim mjerenju glatкости papira i sličnih materijala prema Bekk metodi. Uređaj sadrži mjernu glavu, ugrađeno računalo, te zaslon za grafički prikaz rezultata osjetljiv na dodir, preko kojega se i upravlja uređajem. Svaki uzorak mjeran je s obje strane po dvadeset puta. Mjerenje se odvijalo tako da se ispitivana strana uzorka okrenula prema dolje i stavila na mjesto za mjerenje (staklenu pločicu). Pritiskom na tipku START na zaslonu uređaja, spustila se mjerna glava koja pritišće uzorak masom od 10 kilograma. Kada je uzorak pritisnut, vakuumske pumpe u uređaju prazne spremnik zraka do određenog tlaka od 50,7 kPa. Količina zraka koji ostaje između uzorka i staklene površine ovisi o glatкости površine uzorka. Preostali zrak se usisava dok se u spremniku ne postigne tlak od 48,0 kPa, za što je potreban volumen zraka od 10 ml. Vrijeme potrebno za usisavanje volumena zraka od 10 ml mjeri se u sekundama i označava broj glatкости površine uzorka. PTI Austria GmbH PTA line BEKK tester je automatiziran uređaj koji ima mogućnost rada s tri različita volumena zraka: 10 ml (1/1), 1 ml (1/10), 0,5 ml (1/20), daje rezultate s točnošću od 0,01 sekundi, a veličina mjerenog područja je 10 cm².

Tehničke značajke uređaja:

- Mjerno područje: 50,7 – 48,0 kPa; 50,7 – 29,3 kPa
- Mjerna površina: 10 cm²
- Odabir volumena: 380 ml (standardni 1/1), 38 ml (1/10) i 19 ml (1/20)
- Točnost mjerenja: 0,01 sec



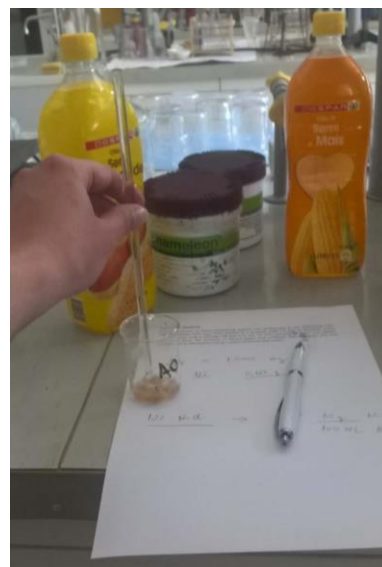
Slika 14. PTI Austria GmbH PTA line BEKK tester

3.3.4.3. pH vrijednost vodenog ekstrakta papira (pH_e)

Svim ispitivanim uzorcima prije i nakon oba tretmana starenja određena je pH vrijednost nakon obrade s destiliranom vodom tzv. metodom hladne vodene ekstrakcije. U tu svrhu 1 g uzorka stavljen je u 50 mL destilirane vode te je ostavljeno da stoji sat vremena uz povremeno razvlaknjivanje uzoraka papira staklenim štapićem (slike 15 i 16). Nakon sat vremena u dobivenom vodenom ekstraktu papira izmjerena je pH vrijednost staklenom elektrodom pH metra pri temperaturi od 25°C.



Slika 15. Vaganje uzoraka



Slika 16. Dobivanje hladnog vodenog ekstrakta uzorka

Za potrebe ovog mjerenja korištena je Enrico Toniolo S.r.l. Electronic Analytic Scale, elektronička analitička vaga (slika 15), pomoću koje je izvagana masa uzoraka za pH analizu. Ova analitička vaga mjeri u rasponu od 0 - 200 g, s preciznošću od 0.1 mg (0.0001 g). Za mjerenja pH vrijednosti koristio se WTW pH 340/SET-1 pH metrom (slika 17).

Tehničke značajke uređaja:

- Mjerni raspon: pH: -2,000 – +19,999
- U [mV] : - 999,9 – + 999,9 T [°C]: 5,0 – + 105,0
- Rezolucija pH: 000,1



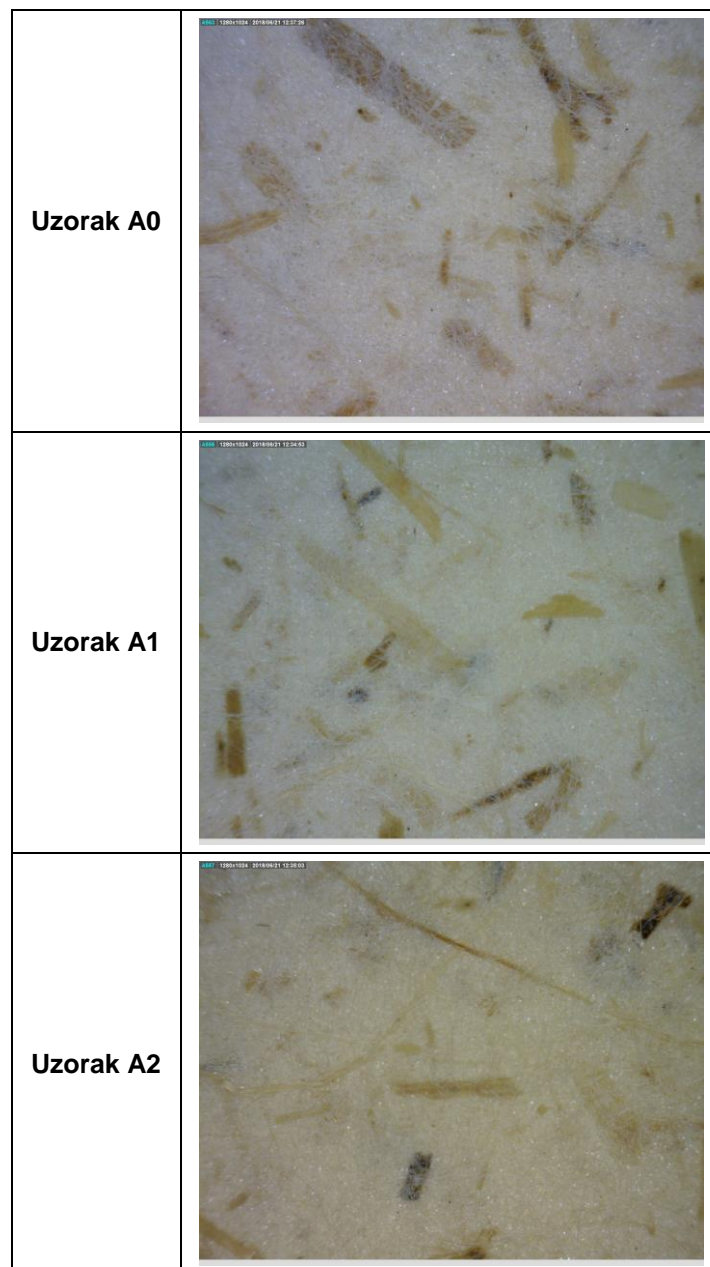
Slika 17 . Mjerenje pH vrijednosti papira WTW pH 340/SET-1 pH metrom



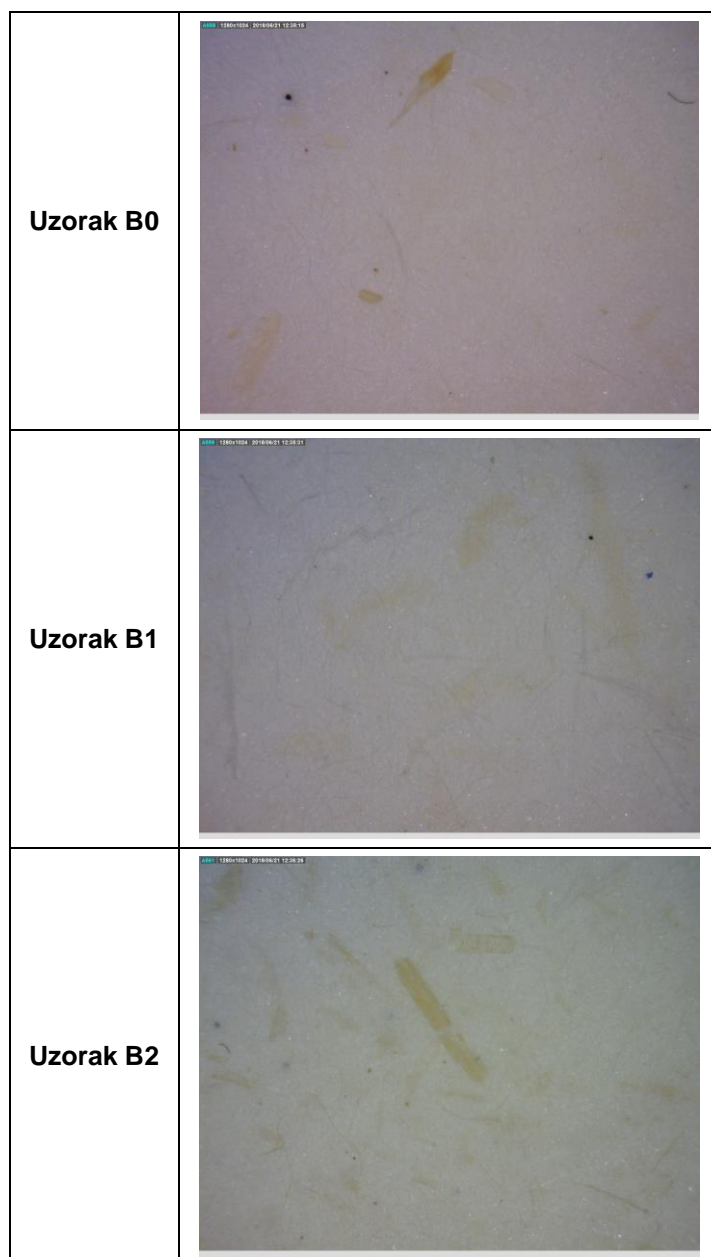
4. REZULTATI

4.1. Optička mjerenja

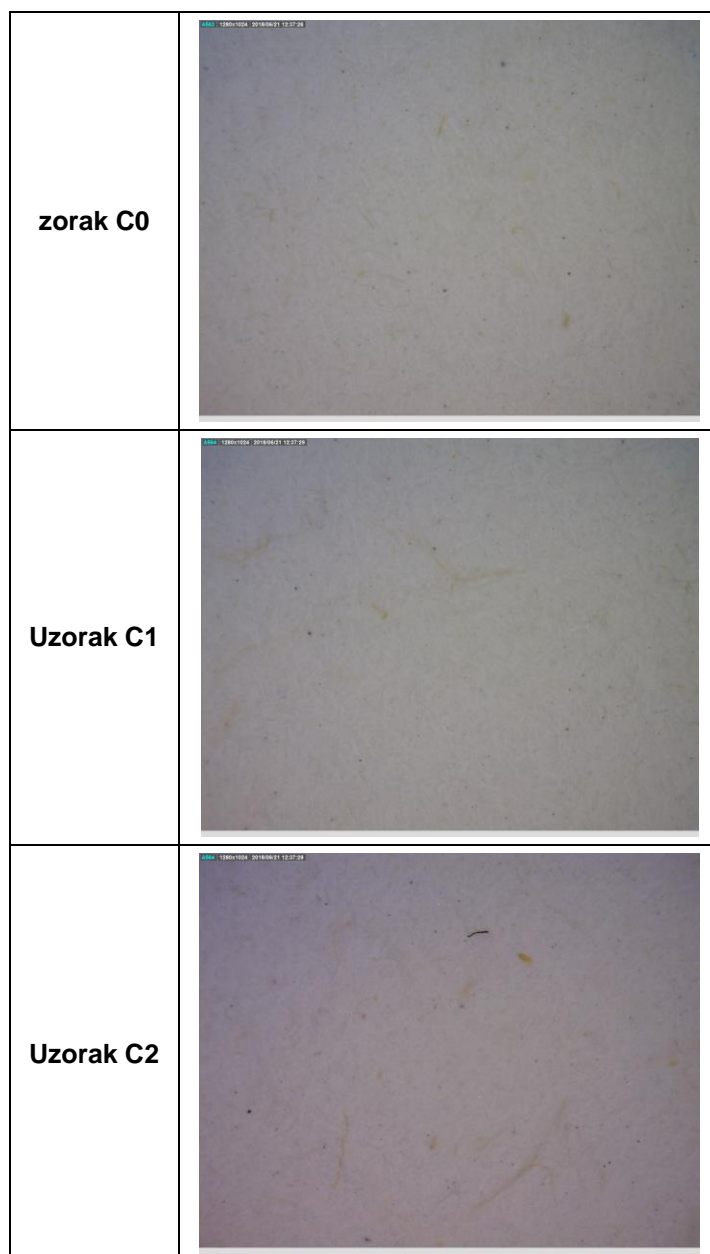
Sva mjerenja optičkih karakteristika načinjena su uzorcima A, B i C prije i nakon tretmana starenja čija je topografija snimljena mikroskopom a snimljene fotografije pod povećanjem 60x prikazane na slikama 18, 19 i 20.



Slika 18. Mikroskopske fotografije uzoraka A:
nestarenog (A0), starenog temperaturom (A1) i starenog ksenonskom lampom (A2)



Slika 19. Mikroskopske fotografije uzoraka B:
nestarenog (B0), starenog temperaturom (B1) i starenog ksenonskom lampom (B2)



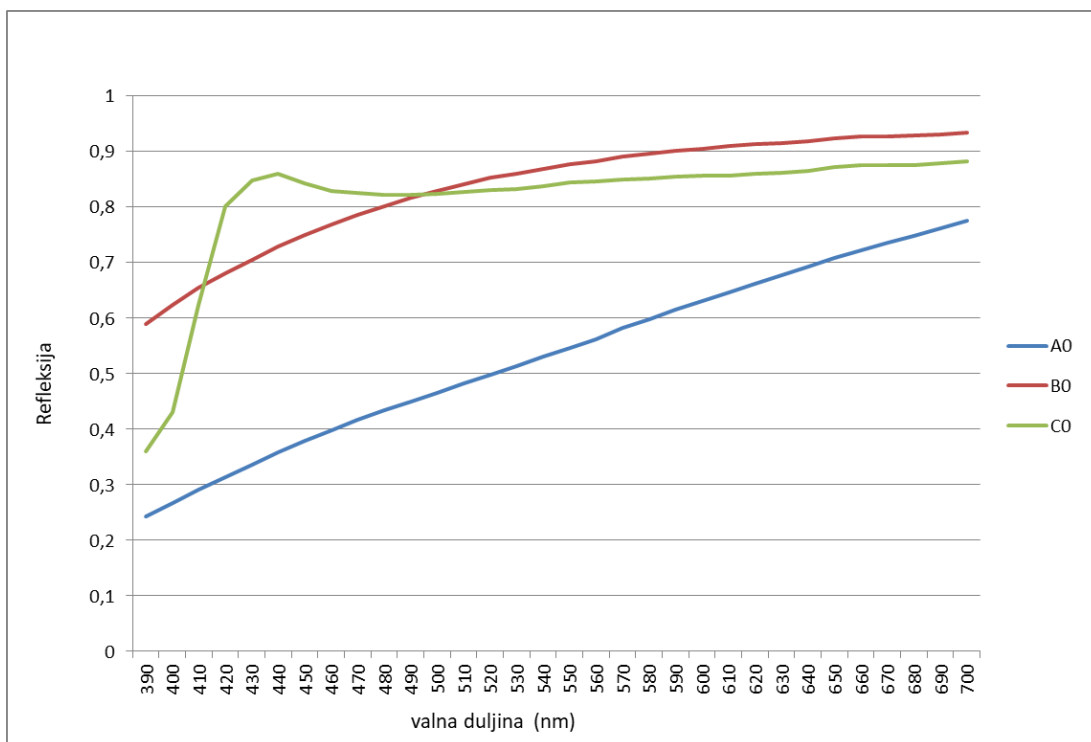
Slika 20. Mikroskopske fotografije uzoraka C:

nestarenog (C0), starenog temperaturom (C1) i starenog ksenonskom lampom (C2)

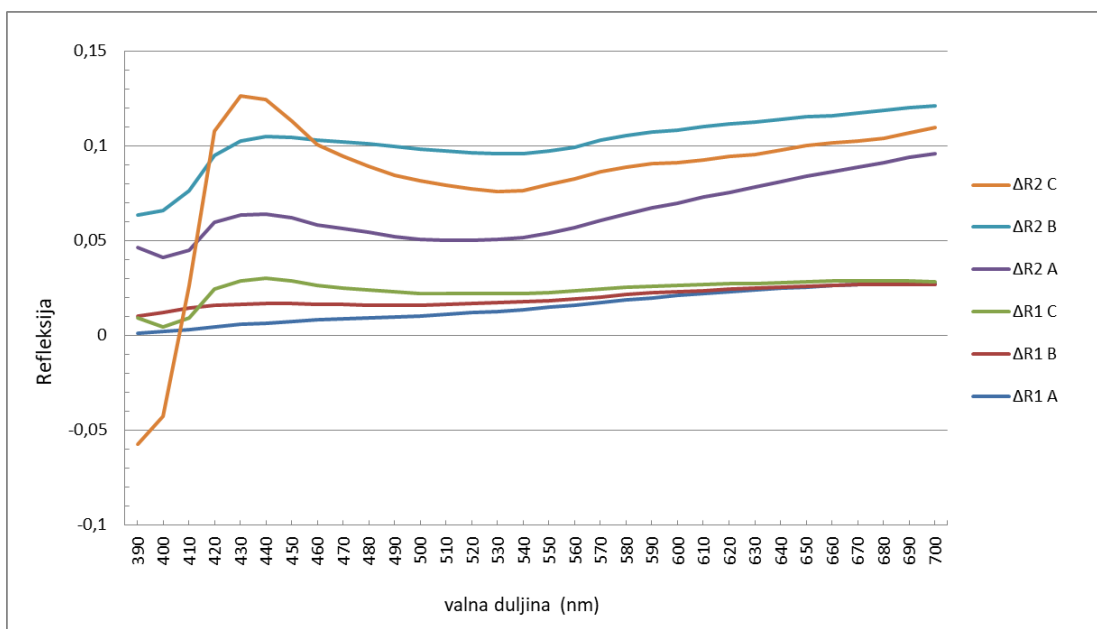
Na fotografijama uzoraka A u velikom broju su vidljiva nerazvlaknjena vlakanca konoplje, na fotografijama uzorka B također se mogu uočiti nerazvlaknjena vlakanca konoplje samo u daleko manjoj mjeri jer su ova vlakanca za razliku od onih u uzorku A bijeljena. S druge strane, u uzorku C kojeg čini samo 25% primarnih vlaknaca konoplje takva nerazvlaknjena vlakna nisu vidljiva već su vidljive posljedice 75% prisutnih recikliranih vlaknaca gdje je u postupak prerade u papirnu kašu tj. pulpu unesena tiskarska boja.



4.1.1. Refleksijski spektri uzoraka



Slika 21. Refleksijski spektri uzoraka prije tretmana starenja



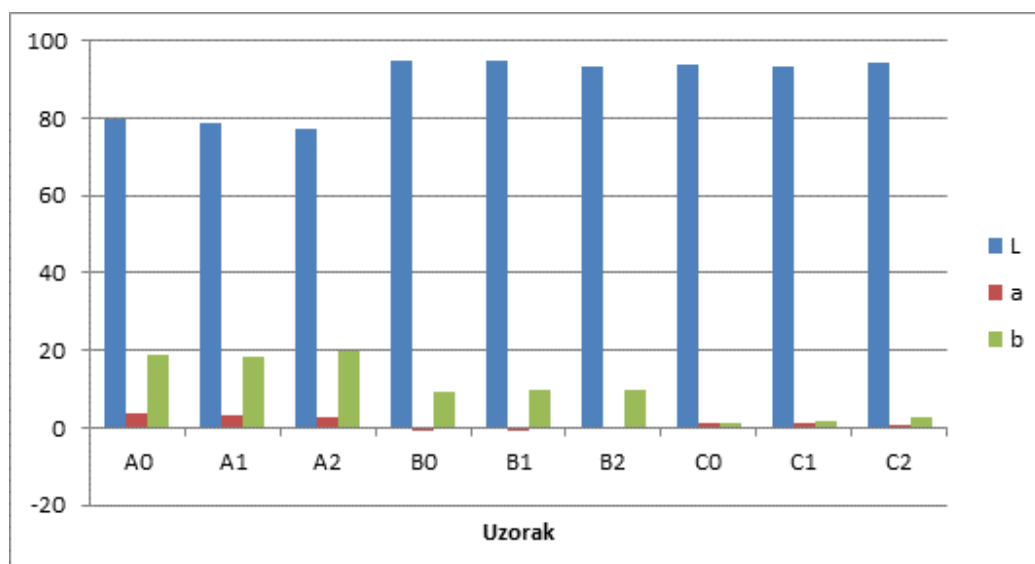
Slika 22. Razlika refleksijskih spektara između uzoraka tretiranih ubrzanim starenjima i originala (nestarenih uzoraka)



4.1.2. Lab vrijednosti

Tablica 4. - Lab vrijednosti svih ispitanih uzoraka

Uzorak	L	a	b
A0	79,5115	3,6955	18,9570
A1	78,5975	3,3745	18,3230
A2	77,4765	2,5190	19,6295
B0	94,9700	-0,8735	9,1495
B1	94,8200	-0,8743	9,5938
B2	93,1470	-0,3415	9,5095
C0	93,6075	1,1455	1,0335
C1	93,4160	1,0875	1,4605
C2	94,3400	0,3385	2,4610

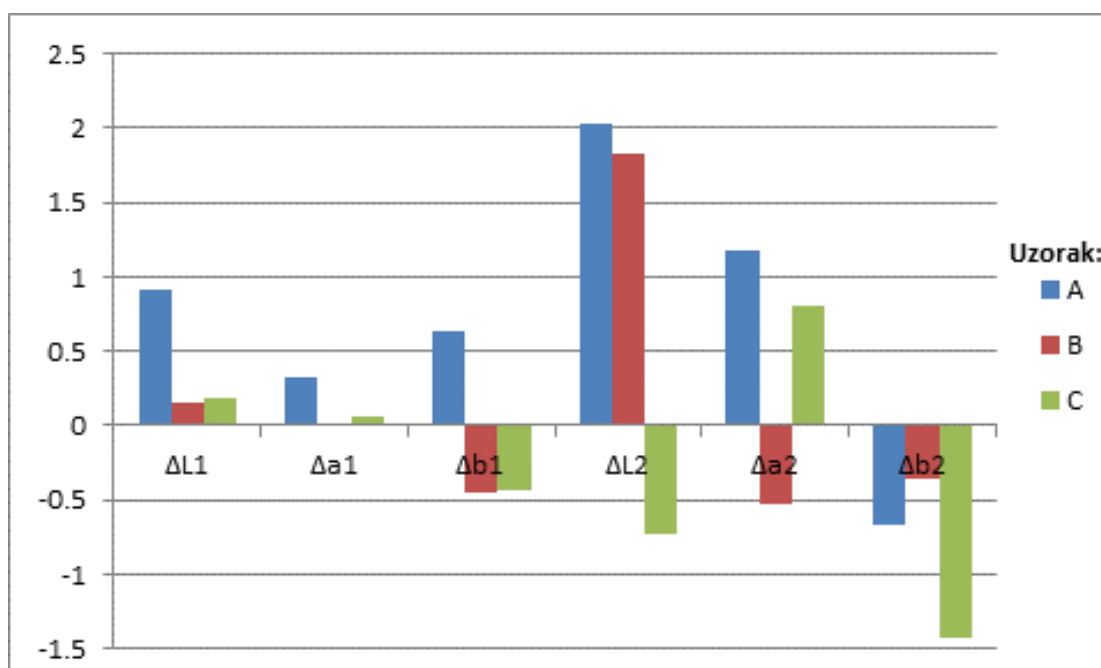


Slika 23. Lab vrijednosti svih ispitanih uzoraka



Tablica 5. - Razlike u Lab vrijednostima između originala i uzoraka tretiranih ubrzanim starenjem

Uzorak	$\Delta L1$	$\Delta a1$	$\Delta b1$	$\Delta L2$	$\Delta a2$	$\Delta b2$
A	0,91400	0,32100	0,63400	2,03500	1,17650	-0,67250
B	0,15000	0,00079	-0,44431	1,82300	-0,53200	-0,36000
C	0,19150	0,05800	-0,42700	-0,73250	0,80700	-1,42750

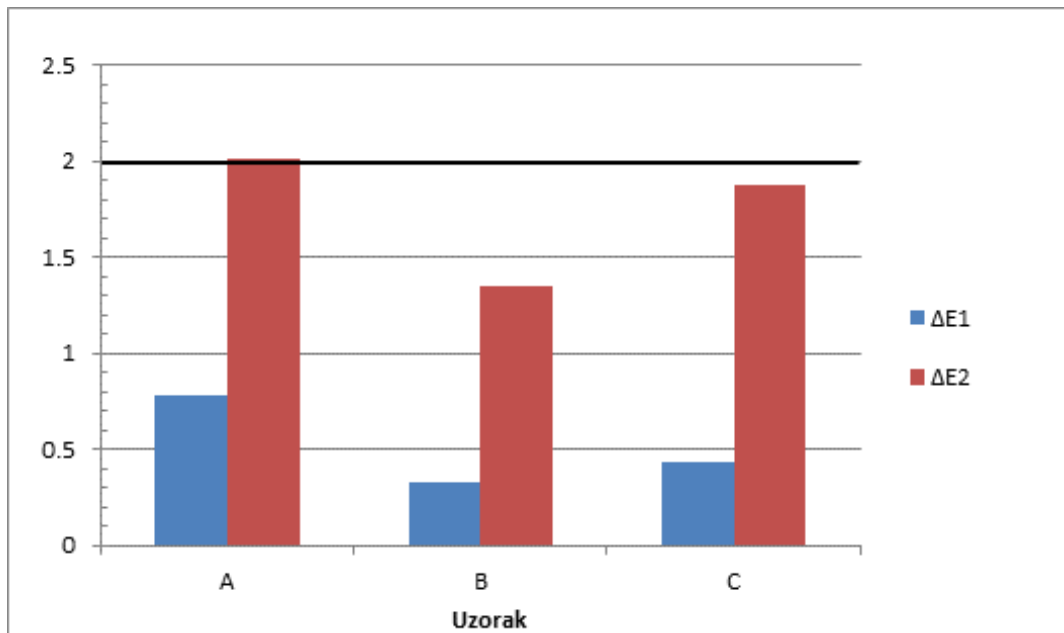


Slika 24. Razlike u Lab vrijednostima između originala i uzoraka tretiranih ubrzanim starenjem.

4.1.3. Euklidova razlika u obojenju ΔE

Tablica 6. - Razlika u obojenju između originalnih uzoraka (A0, B0, C0) te uzoraka starenih u sušioniku (A1, B1, C1) i solarboksu (A2, B2, C2) iskazana Euklidovom razlikom boja

Uzorak	$\Delta E1$	$\Delta E2$
A	0,77789	2,01087
B	0,32617	1,34605
C	0,43676	1,87571



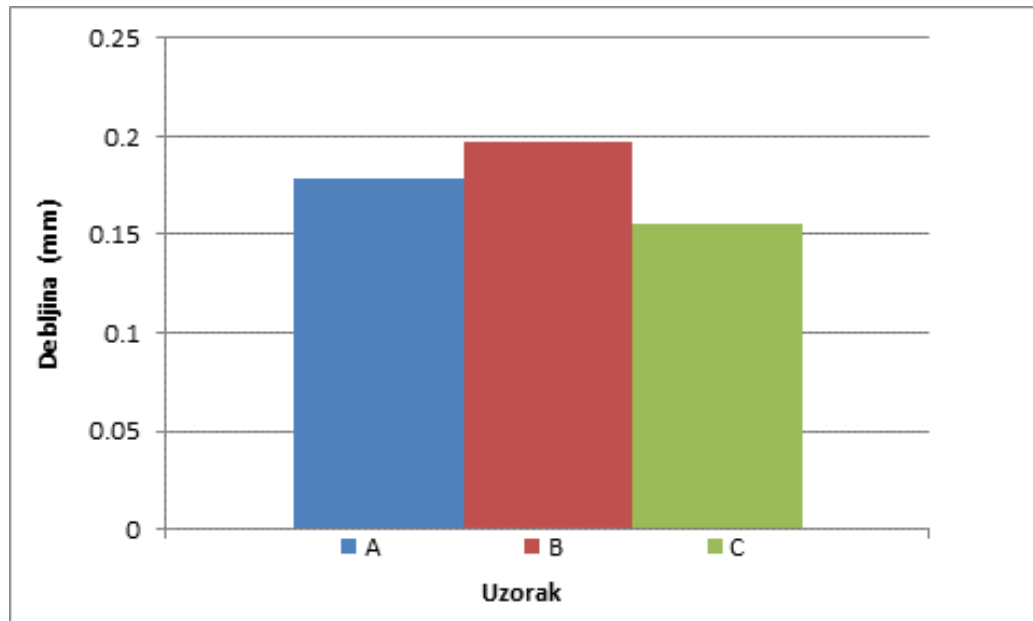
Slika 25. Euklidova razlika u obojenju

4.2. Mehanička mjerenja

4.2.1. Debljina uzoraka

Tablica 7. - Debljina uzoraka

Uzorak	Debljina uzorka (mm)			
	min	max	srednja vrijednost	standardna devijacija
A	0,160	0,212	0,178	$\pm 0,013$
B	0,175	0,219	0,197	$\pm 0,013$
C	0,150	0,163	0,155	$\pm 0,003$



Slika 26. Debljina uzoraka (mm)

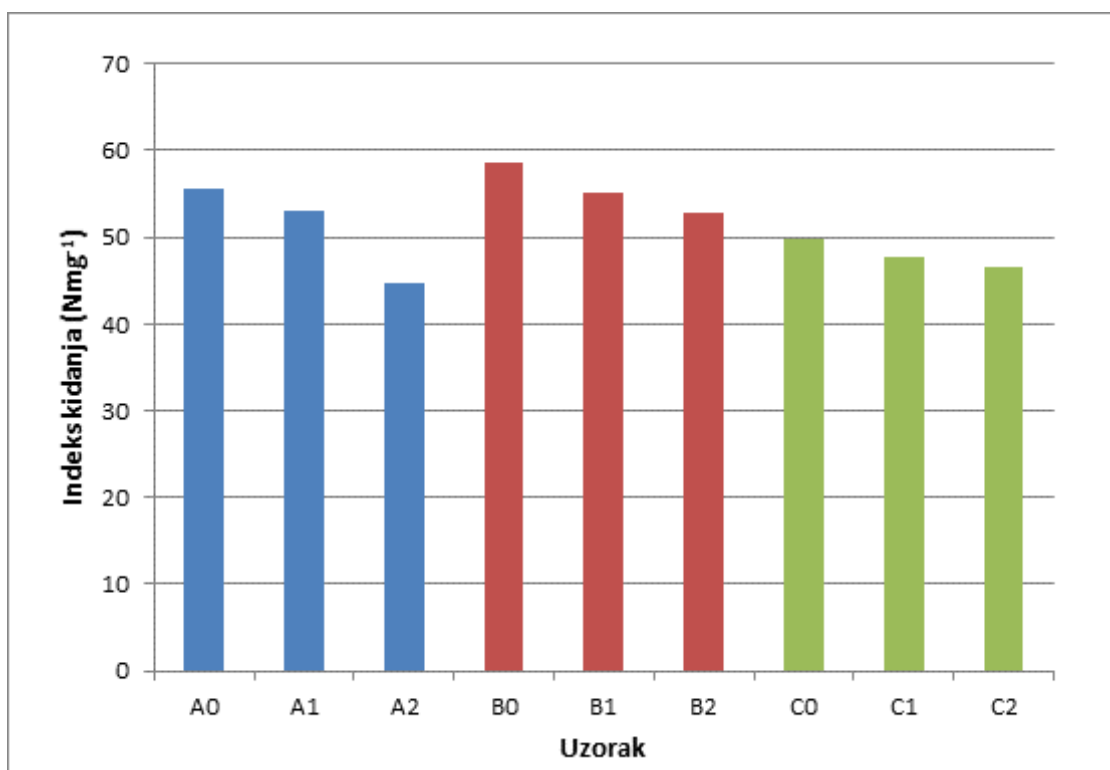
Iz tablice br. 7 je vidljivo kako ručno rađeni papiri (uzorak A i uzorak B) imaju veću standardnu devijaciju rezultata debljine uzorka od industrijski rađenog papira (uzorak C) što ukazuje da su ručno rađeni papiri sa 100%-tnim udjelom konopljinih vlaknaca heterogeniji s obzirom na debljinu u odnosu na industrijski s 25%-tnim udjelom valaknaca konoplje. Razlog tome je što industrijski papir (uzorak C) u svom sastavu sadrži puno više punila (prvenstveno CaCO_3 te u manjoj mjeri kaolina). Prijašnjim istraživanjima utvrđeno je kako uzorak C sadrži 6,35% kalcijeva karbonata i 0,75% kaolina što u konačnici rezultira s 4,21% pepela, dok uzorak A i B imaju podjednak udio oba punila (~1,3% kalcijeva karbonata i ~0,9% kaolina) [15].



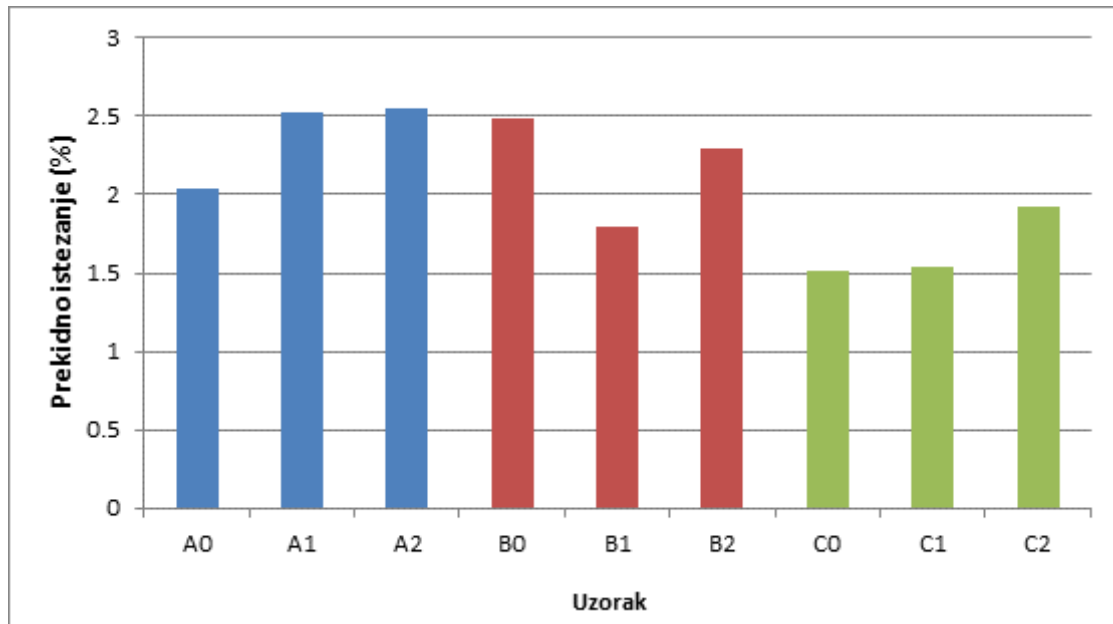
4.2.2. Otpornost prema kidanju i prekidno istezanje

Tablica 8. - Otpornosti prema kidanju i prekidno istezanje

Uzorak	Indeks kidanja [Nmg^{-1}]				Prekidno istezanje [%]
	min	max	srednja vrijednost	standardna devijacija	
A0	53,047	60,313	55,517	$\pm 5,428$	2,04
A1	49,413	59,587	52,974	$\pm 4,016$	2,52
A2	42,873	46,507	44,763	$\pm 1,750$	2,55
B0	55,227	63,947	58,642	$\pm 3,943$	2,48
B1	47,960	61,040	55,227	$\pm 4,793$	1,80
B2	45,053	55,953	52,756	$\pm 4,526$	2,30
C0	46,507	53,047	49,704	$\pm 2,842$	1,52
C1	47,233	53,047	47.669	$\pm 2,600$	1,54
C2	44,327	48,687	46,507	$\pm 2,055$	1,92



Slika 27. Indeks kidanja svih ispitanih uzoraka

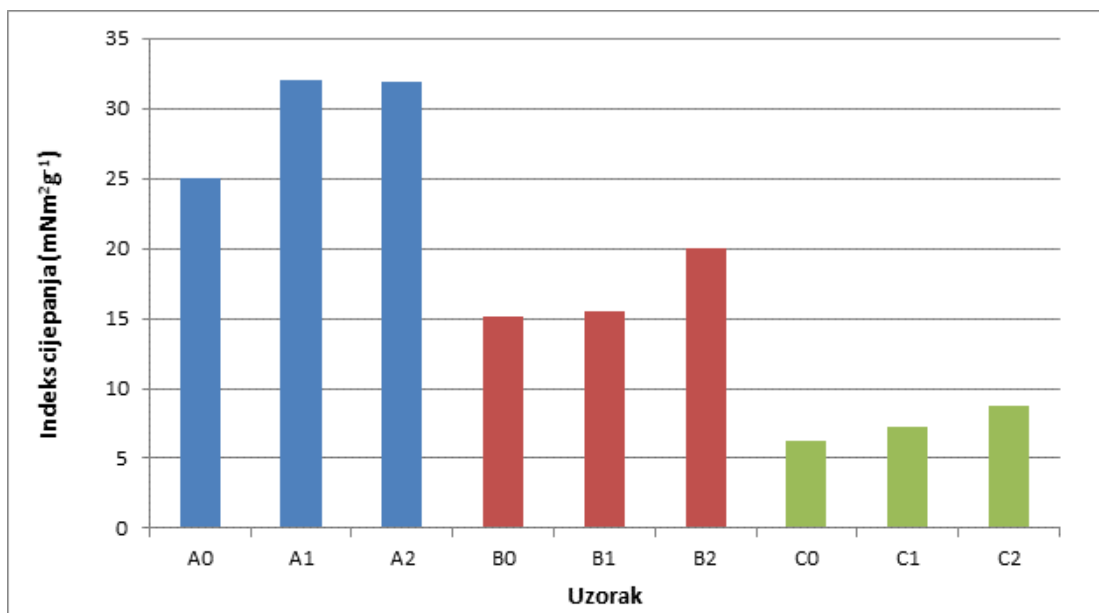


Slika 28. Prekidno istezanje svih ispitanih uzoraka (%)

4.2.3. Otpornost prema cijepanju

Tablica 9. - Otpornosti prema cijepanju

Uzorak	Indeks cijepanja [$\text{mNm}^2\text{g}^{-1}$]			
	min	max	srednja vrijednost	standardna devijacija
A0	22,672	26,160	24,961	$\pm 1,567$
A1	29,648	37,496	32,046	$\pm 3,674$
A2	29,866	35,752	31,901	$\pm 3,337$
B0	14,388	17,004	15,151	$\pm 1,252$
B1	13,952	17,004	15,478	$\pm 1,259$
B2	18,312	21,364	20,056	$\pm 1,572$
C0	5,232	6,976	6,213	$\pm 0,745$
C1	6,104	8,284	7,303	$\pm 0,916$
C2	7,421	10,900	8,793	$\pm 1,854$



Slika 29. Indeks cijepanja svih ispitanih uzoraka

4.3. Površinska mjerenja

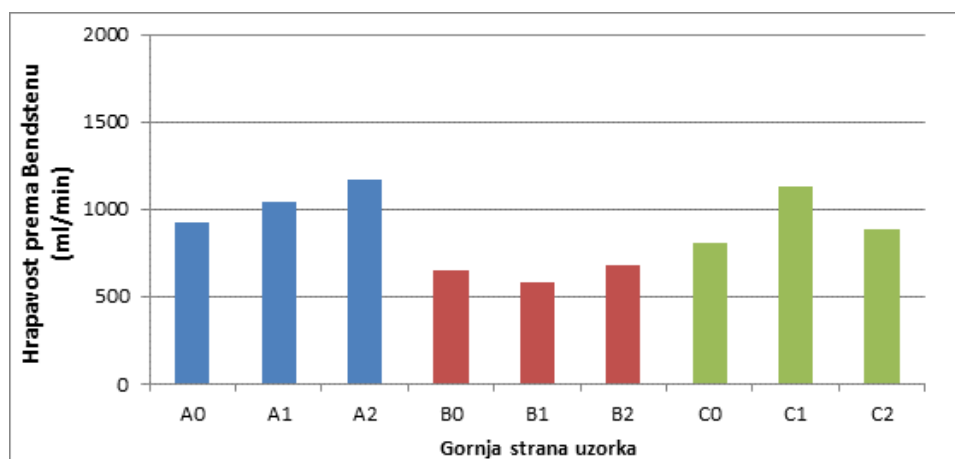
4.3.1. Hrapavost

Tablica 10. - Hrapavost prema Bendstenu

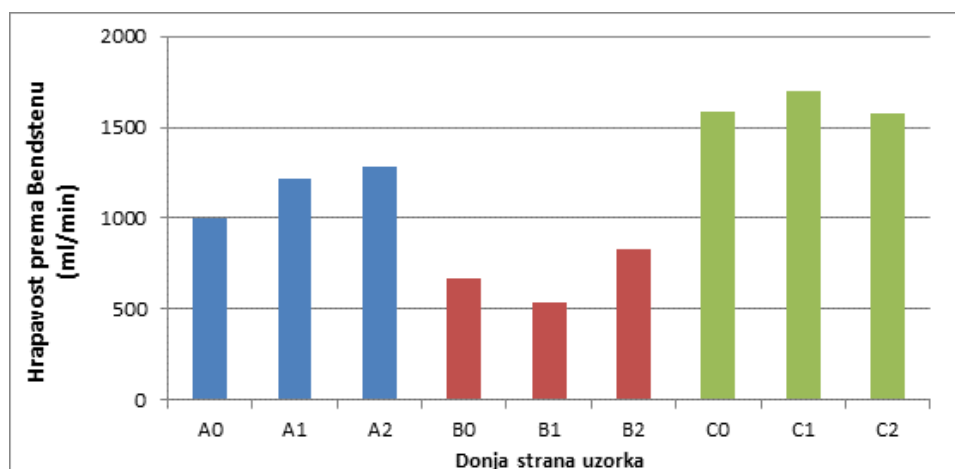
Gornja strana uzorka	Hrapavost prema Bendstenu [ml/min]			
	min	max	srednja vrijednost	standardna devijacija
A0	700	1450	920,5	± 204,28
A1	750	1350	1040,5	± 149,96
A2	780	1650	1164,5	± 247,89
B0	470	980	646,5	± 139,58
B1	350	900	579,5	± 150,99
B2	450	1250	680,5	± 185,17
C0	600	950	804,0	± 100,13
C1	900	1220	1131,5	± 92,41
C2	650	1250	888,5	± 141,28



Donja strana uzorka	Hrapavost prema Bendstenu [ml/min]			
	min	max	srednja vrijednost	standardna devijacija
A0	850	1520	1003,4	$\pm 292,48$
A1	920	1790	1218,0	$\pm 202,79$
A2	950	1700	1283,5	$\pm 194,46$
B0	400	1100	670,5	$\pm 185,33$
B1	100	950	538,5	$\pm 185,12$
B2	450	1550	828,5	$\pm 272,79$
C0	1490	1680	1585,5	$\pm 69,92$
C1	1550	1980	1693,5	$\pm 111,98$
C2	1400	1800	1571,5	$\pm 95,05$



Slika 30. Hrapavost prema Bendstenu gornje strane svih ispitivanih uzoraka



Slika 31. Hrapavost prema Bendstenu donje strane svih ispitivanih uzoraka

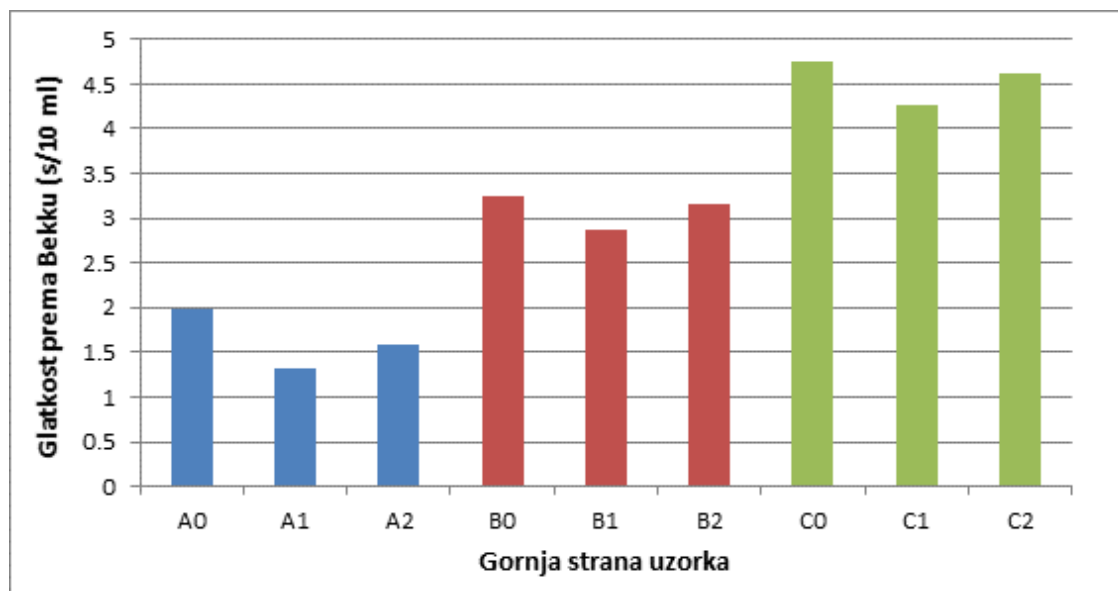


4.3.2. Glatkost

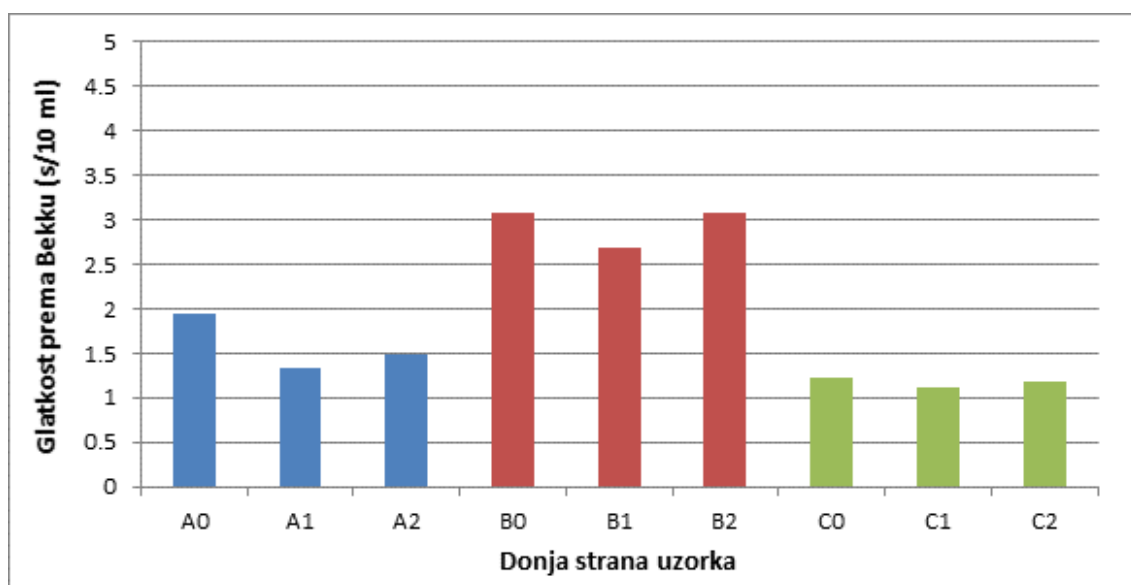
Tablica 11. - Glatkost prema Bekku

Gornja strana uzorka	Glatkost prema Bekku [s/10 ml]			
	min	max	srednja vrijednost	standardna devijacija
A0	1,8	2,3	1,98	± 0,13
A1	1,2	1,6	1,33	± 0,10
A2	1,4	1,8	1,59	± 0,10
B0	2,9	3,6	3,24	± 0,21
B1	2,7	3,1	2,87	± 0,13
B2	2,7	3,9	3,16	± 0,32
C0	4,5	5,0	4,76	± 0,15
C1	3,9	4,6	4,26	± 0,17
C2	4,3	4,8	4,61	± 0,17

Donja strana uzorka	Glatkost prema Bekku [s/10 ml]			
	min	max	srednja vrijednost	standardna devijacija
A0	1,7	2,3	1,95	± 0,16
A1	1,2	1,6	1,33	± 0,10
A2	1,2	1,6	1,48	± 0,11
B0	2,7	3,4	3,08	± 0,27
B1	2,4	3,0	2,69	± 0,19
B2	2,7	3,9	3,07	± 0,35
C0	1,1	1,3	1,22	± 0,05
C1	1,0	1,2	1,11	± 0,04
C2	1,1	1,2	1,17	± 0,05



Slika 32. Glatkost prema Bekku gornje strane svih ispitanih uzoraka



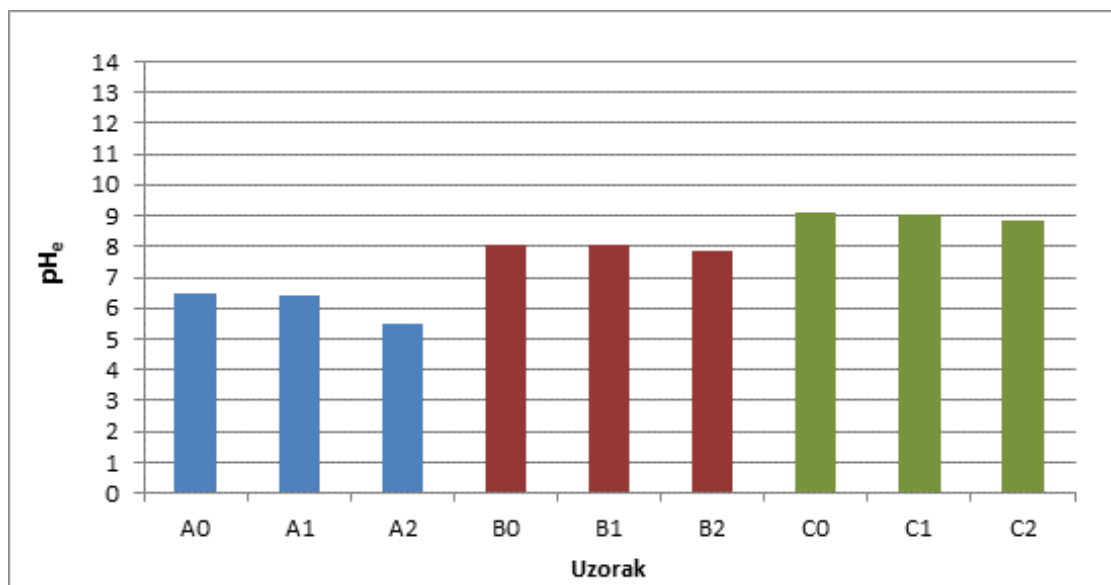
Slika 33. Glatkost prema Bekku donje strane svih ispitanih uzoraka



4.3.3. pH

Tablica 12. - pH vrijednosti uzoraka

Uzorak	pH _e
A0	6,49
A1	6,40
A2	5,50
B0	8,04
B1	8,02
B2	7,84
C0	9,08
C1	9,05
C2	8,86



Slika 34. pH vrijednosti svih ispitanih uzoraka



5. RASPRAVA

Promatrani uzorci papira s vlakancima konoplje razlikuju se po udjelu vlakana konoplje, bijeljenju vlakana i načinu izrade samih papira (ručno rađeni i industrijski) što uvelike utječe na njihove optičke, mehaničke i površinske karakteristike. Prema rezultatima ubrzanog starenja povišenom temperaturom i zračenjem ksenon lampom u Solarboxu, na temelju promjena u optičkim, mehaničkim i površinskim karakteristikama, određeno je koji papiri pokazuju najbolju stabilnost.

▪ Optičke karakteristike

Za razumijevanje rezultata optičkih karakteristika analiziranih papira bitno je naglasiti kako je uzorak A načinjen od 100% vlakana konoplje koja nisu bijeljena, dok je uzorak B načinjen također od 100% vlakana konoplje koja su prethodno podvrgnuta postupku bijeljenja. Uzorak C je industrijski papir koji uz 25% vlakana konoplje sadrži 75% recikliranih vlakana te nije bijeljen, ali sadrži veliki udio punila. Razlika u sastavu ovih papira vidljiva je u dobivenim refleksijskim spektrima (slika 21) gdje je vidljivo da uzorci A i B pokazuju sličnu ovisnost refleksije o valnoj duljini, dok su iznosi brojčano veći za uzorak B u cijelom spektru. Uzorak C koji je po sastavu znatno različit od uzoraka A i B pokazuje veliki iznos refleksije u plavom dijelu vidljivog spektra (410-450 nm). Ubrzano starenje povišenom temperaturom od 60°C ne pokazuje značajan utjecaj na refleksije analiziranih papira. Zanimljivo je da starenje u Solarboxu najmanje utječe na papire koji nisu podvrgnuti bijeljenju (uzorak A), dok papiri koji su načinjeni iz vlakana konoplje koja su prethodno bijeljena (uzorak B) i industrijski papiri s velikim udjelom punila (uzorak C) pokazuju veće razlike u refleksiji (ΔR ~od 5% do 12%).

Lab vrijednosti uzoraka su u direktnoj vezi sa sastavom i načinom izrade samih papira. Logično je kako upravo uzorak A pokazuje najmanju vrijednost L ($L_{AO} = 79,51$) jer je načinjen samo iz vlakana konoplje koja nisu podvrgnuta bijeljenju te ovi papiri imaju prirodno žućkasto crvenu boju što odgovara



kromatskim vrijednostima a i b ($a_{AO} = 3,70$; $b_{AO} = 18,96$). Uzorak B je također načinjen samo od vlakanaca konoplje ali su ona podvrgnuta procesu bijeljenja što se odražava na Lab vrijednosti tih papira. Naime, njihova svjetlina je puno veća od svjetline koju imaju papiri A. L vrijednost uzoraka B iznosi 94,97, a kromatske vrijednosti a i b su znatno niže ($a_{BO} = -0,73$; $b_{BO} = 9,15$). Uzorak C, iako je znatno drugačijeg sastava, po optičkim vrijednostima blizak je uzorku B ($L_{CO} = 93,60$; $a_{CO} = 1,15$; $b_{CO} = 1,03$). Ubrzanim starenjem kod sva tri uzorka Lab vrijednosti su se smanjile. Temperaturnim starenjem te Lab vrijednosti su se neznajno smanjile, dok je starenje u Solarboxu uzrokovalo manje vrijednosti svjetline i kromatske vrijednosti a , dok su se kromatske vrijednosti b malo povećale (što ukazuje na žućenje uzoraka papira uslijed starenja). Iz tablice 5 i grafičkog prikaza rezultata na slici 24 vidljivo je kako oba načina starenja najviše utječu na optičke karakteristike uzorka A (uzorak papira načinjen od 100% vlakanaca konoplje koja nisu bijeljena). Razlika u boji uzoraka nakon starenja određena je i Euklidovom razlikom boja, ΔE , čime je i potvrđeno kako uravo uzorak A za oba oblika starenja ima najviše vrijednost ΔE_9 (slika 25). Uzorak B pokazuje najbolju optičku stabilnost na oba tipa starenja.

Uzorak A i B (prirodni i bijeljeni) značajno se razlikuju po žutosti. Vrijednosti dobivene u istraživanju u kojem su analizirana ova dva uzorka potvrđuju da je prirodni papir konoplje žućkastiji od bijeljenog konopljinog papira. Nakon tretmana ubrzanog starenja povišenom temperaturom i ksenonskom svjetiljkom u trajanju od 24 sata, rezultati ukazuju na to da bijeljeni papir konoplje žuti sporije od prirodnog papira od konoplje, dok obezbojenje papira zbog termo-oksidacije nije uočeno niti u jednom od ova dva ispitana uzorka sa 100%-tnim udjelom konopljinih vlakanaca. [16]

▪ Mehaničke karakteristike

Naime, iako su sva tri promatrana papira bila iste gramature od 90 g/m^2 njihova debljina se uvelike razlikovala. Ručno rađeni papiri (uzorak A i B) imaju veću debljinu od industrijskog papira (uzorak C). Također je i standardna devijacija



rezultata debljine bila veća za ručno rađene papire nego za industrijski papir. Sve to ukazuje kako su upravo ručno rađeni papiri heterogeniji po sastavu od industrijskog, prvenstveno zbog neusmjerenosti vlaknaca u ručno rađenim papirima.

Industrijski načinjen papir (uzorak C) ima najmanju otpornost prema kidanju (Indeks kidanja $_{CO} = 49,70 \text{ Nmg}^{-1}$), dok je otpornost ručno rađenih papira sa 100% vlaknaca konplje znatno veća (Indeks kidanja $_{AO} = 55,52 \text{ Nmg}^{-1}$; Indeks kidanja $_{BO} = 58,64 \text{ Nmg}^{-1}$). Uočeno je kako se postupcima ubrzanog starenja kod svih papira ova mehanička karakteristika smanjuje. Naravno, utjecaj ksenon lampe u Solarboxu je puno značajniji od utjecaja povišene temperature. Iako je najveću otpornost na kidanje pokazao uzorak B, najveću stabilnost ove mehaničke karakteristike na starenje pokazao je uzorak C, s obzirom na najmanju promjenu u smanjenju otpornosti. Prekidno istezanje pri procesima ubrzanog starenja za uzorke A i C raste, dok za uzorak B pada. Najveće prekidno istezanje nestarenih uzoraka ima uzorak B, a najmanji uzorak C, koji općenito ima najmanji postotak prekidnog istezanja, što je i očekivano zbog njegovog sastava. Uzorak A ima najviše prekidno istezanje od svih uzoraka nakon ubrzanog starenja. Promjena uzrokovana zračenjem ksenon lampe u Solarboksu je samo za 0,03% veća od promjene uzrokovane povišenom temperaturom u sušioniku.

Uzorak A ima najveću otpornost na cijepanje (Indeks cijepanja $_{AO} = 24,96 \text{ mNm}^2\text{g}^{-1}$), a uzorak C najmanju (Indeks cijepanja $_{CO} = 6,21 \text{ mNm}^2\text{g}^{-1}$). Uočeno je kako indeks cijepanja raste procesima ubrzanih starenja kod svih uzoraka. Najveći utjecaj starenja na ovu karakteristiku papira uočen je upravo na uzorku A, dok je najmanji utjecaj zabilježen za uzorak B.

▪ Površinske karakteristike

Uzorak papira B ima najmanje vrijednosti hrapavosti s obje strane lista papira. (Hrapavost $_{\text{gornja strana}} = 646,5 \text{ ml/min}$; Hrapavost $_{\text{donja strana}} = 670,5 \text{ ml/min}$). Preostala dva uzorka su znatno hrapavija, osobito s donje strane uzorka što je



posljedica načina izrade papra. Na temelju načinjenih mjerenja na svim uzorcima može se generalno zaključiti kako hrapavost papira raste starenjem.

Najveće vrijednosti glatkosti s obje strane lista pokazuje uzorak papira B (Glatkost po Bekku _{gornja strana} = 3,24 s/10ml; Glatkost po Bekku _{donja strana} = 3,08 s/10ml). Rezultati ukazuju kako je površina uzorka B najgladja (što je broj glatkosti po Bekku veći to je papir gladi). Iz rezultata svih mjerenja vidljivo je kako se za sva tri uzorka glatkost papira smanjuje starenjem. Veće smanjenje glatkosti (kod sva tri uzorka) pokazalo je starenje u sušioniku na temelju čega se može zaključiti kako je utjecaj topline značajniji od utjecaja svjetla na promjene glatkosti. Gubitkom vlage uslijed povišene temperature papir postaje neravnije tj. hrapavije površine.

Mjerenjem pH vrijednosti vodenog ekstrakta svih papira vidljivo je kako pH vrijednost papira uvelike ovisi o načinu izrade papira. Uzorak papira A je najkiseliji, dok je industrijski papir C najlužnatiji ($\text{pH}_{\text{AO}} = 6,49$; $\text{pH}_{\text{BO}} = 8,04$; $\text{pH}_{\text{CO}} = 9,08$). Starenjem se smanjuju pH vrijednosti svih uzoraka papira, tj. papiri starenjem postaju kiseliji. pH vrijednosti vodenog ekstrakta uzoraka papira su znatno niže nakon starenja ksenon lampom u odnosu na vrijednosti uzoraka starenih povišenom temperaturom.



6. ZAKLJUČAK

Postupcima ubrzanog starenja povišenom temperaturom i zračenjem ksenon lampom, pod kontroliranim uvjetima, određeno je koji uzorci papira s obzirom na njihov sastav pokazuju najbolju stabilnost na temelju promjena u optičkim, mehaničkim i površinskim karakteristikama. Uzorak B pokazuje najbolju optičku stabilnost i ima najmanju hrapavost s obje strane lista papira, dok je uzorak C najstablji s obzirom na otpornost prema kidanju. Uočeno je kako se uzorcima s vlakancima konoplje prethodno podvrgnutim postupku izbjeljivanja poboljšavaju optička i mehanička svojstva.

Rezultati ispitivanja pokazuju kako papiri s vlakancima konoplje imaju zadovoljavajuću postojanost s obzirom na odabrane uvjete starenja.



7. LITERATURA

- [1] Domac, R. (2002.): Flora Hrvatske, Školska knjiga, Zagreb
- [2] Mehling, R. (2003): Marijuana, Chelsea House Publishers, Philadelphia, SAD
- [3] Roos, D. (2018): "Register Now for Extension's Industrial Hemp Workshop"
Read more at: <https://growingsmallfarms.ces.ncsu.edu/2018/02/register-now-for-extensions-industrial-hemp-workshop/>
- [4] https://encrypted-tbn0.gstatic.com/images?q=tbn:ANd9GcQr3R-Q47dE7ht75_0CJdiZJkTjK2UPTTy90yynOk9irfxFwyS
- [5] H.M.G. van der Werfab, J.E. Harsveld van der Veend, A.T.M. Boumab, M. ten Cate (1994): "Quality of hemp (Cannabis sativa L.) stems as a raw material for paper", Industrial Crops and Products, Vol. 2, No. 3, pp.219-227
- [6] Zule, J., Černič, M., Šuštaršič M. (2012.): "Hemp fibers for production of speciality paper and board grades", 39th international annual symposium DITP, Bled, Slovenija
Read more at: <https://www.gzs.si/Portals/183/vsebine/dokumenti/2012/13-janja-zule-hemp-fibers-for-production-of-speciality-paper.pdf>
- [7] Lozo, Branka: Nastavni tekstovi "Papir", Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, 2014., Zagreb
Read more at:
<http://materijali.grf.unizg.hr/media/Nastavni%20materijali%20kolegij%20Papir.pdf>
- [8] Lozo, Branka: Nastavni materijali, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet, 2014., Zagreb
Read more at:
<http://materijali.grf.unizg.hr/media/Osnovni%20sastojci%20za%20izradu%20papira.pdf>



- [9] Area, M.C., Cheradame, H. (2011): "Paper aging, methods," BioResources Vol.6, No.4, pp. 5307-5337.
- [10] Kolar J., Strlič M., (2005.), Aging and stabilisation of paper, Nacionalna i sveučilišna knjižnica, Ljubljana
- Read more at: http://www.science4heritage.org/papylum/book_index.pdf
- [11] Lončarić, A. (2016): "Uloga kiseline u razgradnji papira i postupci deacidifikacije knjižnične građe", p. 62
- Read more at:
<https://repository.ffri.uniri.hr/islandora/object/ffri:681/preview>
- [12] Łojewski, T., Miśkowiec, P., Molenda, M., Lubańska, A., Łojewska, J. (2010): "Artificial versus natural ageing of paper. Water role in degradation mechanisms", Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., vol. 100, no. 3, pp. 625–633
- [13] Nastavni materijali za vježbe, Mehanička ispitivanja papira, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
- [14] Nastavni materijali za vježbe, Katedra za papir, Sveučilište u Zagrebu Grafički fakultet
- Read more at:
<http://materijali.grf.unizg.hr/media/vjezbe%20Papir/PAPIR%203.vjezba.pdf>
- [15] Plazonić, I., Barbarić-Mikočević, Ž., Bates, I., Malnar, L. (2016): "Chemical stability of prints made on hemp fibre based papers", Acta Graphica, Vol. 27, No. 3, pp. 25-30
- [16] Plazonić, I., Malnar, L., Džimbeg-Malčić, V., Barbarić-Mikočević, Ž., Bates I. (2018.); "Changes in the optical properties of hemp office papers due to accelerated aging", GRID 2018., rujan 2018., Novi Sad, 121-127.
- Read more at: <https://doi.org/10.24867/GRID-2018-p14>

